



# Structuration de systèmes polymères en écoulement

Edith Peuvrel-Disdier

## ► To cite this version:

Edith Peuvrel-Disdier. Structuration de systèmes polymères en écoulement. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009. tel-00443865

**HAL Id: tel-00443865**  
**<https://theses.hal.science/tel-00443865>**

Submitted on 4 Jan 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ECOLE DOCTORALE « SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES »

## HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Edith PEUVREL-DISDIER

Structuration de systèmes polymères en écoulement

Soutenue le 9 septembre 2009

devant le jury composé de : Jean-François GERARD Président

Georges BOSSIS	Rapporteur
----------------	------------

Christian CARROT	Rapporteur
------------------	------------

René MULLER	Rapporteur
-------------	------------

Patrick NAVARD	Examineur
----------------	-----------

# Sommaire :

I. Introduction générale	1
II. Curriculum vitae	2
III. Encadrement et formation à la recherche d'étudiants	7
IV. Liste des publications	10
V. Rappel succinct du sujet de thèse et principaux résultats obtenus (1987-mai 1990)	26
VI. Rappel succinct du sujet de post-doc et principaux résultats obtenus (juin 1990-septembre 1992)	27
VII. Travaux mis en œuvre et axes de recherche développés depuis octobre 1992	29
1 Développement d'outils rhéo-optiques	30
2 Structuration en écoulement	35
2.1 Mélanges de polymères immiscibles sous cisaillement (1992-1997)	35
2.2 Dispersion de charges agglomérées (1998 à maintenant)	44
2.3 Suspensions	59
VIII. Perspectives	61
Références	66
Annexe 1 : Descriptif des fonctions du logiciel de diffusion de la lumière IPAS	69
Annexe 2 : Détermination d'une distribution de tailles à partir d'un cliché de diffusion de la lumière	70

## I. Introduction générale

Mes activités de recherche depuis ma nomination au CNRS en 1992, comme chargée de recherche, dans le groupe Physico-Chimie des Polymères au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), laboratoire de Mines-ParisTech, concernent l'étude des mécanismes de structuration de systèmes polymères sous écoulement. La démarche que j'ai choisie est d'observer in-situ pendant l'écoulement l'organisation structurale de la matière, avec en point d'orgue le développement et l'utilisation de techniques rhéo-optiques.

Après une thèse sur les cristaux liquides polymères, ma nomination au CNRS avait pour objectif de développer au sein du groupe Physico-Chimie des Polymères, groupe dirigé par Patrick Navard, un thème de recherche sur les mécanismes de structuration des mélanges de polymères immiscibles en écoulement. Les connaissances acquises dans ce domaine m'ont permis d'aborder et développer un deuxième thème de recherche sur les mécanismes de dispersion de charges agglomérées. J'ai développé dans ces domaines une approche originale qui permet d'apporter des informations sur les mécanismes élémentaires de structuration dans des systèmes polymères.

Mon activité scientifique se traduit par :

- la publication de : un chapitre de livre,
  - 23 publications scientifiques dans des journaux avec comité de lecture,
  - 9 publications dans des ouvrages sans comité de lecture,
  - 1 article soumis et 6 en préparation.
- 118 présentations de ces travaux dans des congrès, colloques ou séminaires, dont 10 conférences invitées,
- l'encadrement ou le co-encadrement de 8 étudiants en thèse, dont 5 ont soutenu avec succès leur doctorat et 3 sont en cours. J'ai dirigé 3 thèses, été co-directrice de deux, et suis maître de thèse des 3 dernières.

Jusqu'à octobre 2007, l'Ecole des Mines de Paris autorisait ses enseignants-chercheurs à diriger des travaux de thèse en interne (habilitation délivrée par l'Ecole des Mines de Paris). J'ai été co-directrice de thèse d'un premier étudiant et dirigé les travaux de thèse de 3 autres. La politique de l'Ecole des Mines a changé en 2007 pour s'aligner sur les règles des écoles doctorales avec la nécessité d'avoir une habilitation pour diriger des thèses. J'ai ainsi été directrice de thèse du travail de Céline Roux pendant deux ans, et suis co-directrice de son travail sur sa dernière année (thèse soutenue le 16 décembre 2008). Pour les 3 thèses en cours, qui ont commencé après cette date, le directeur de thèse de ces travaux est un collègue habilité à diriger des recherches ou équivalent. J'apparais comme maître de thèse pour ces 3 étudiants.

- l'encadrement ou le co-encadrement de 3 étudiants post-doctoraux,
- l'encadrement ou le co-encadrement de 2 étudiants en mastère spécialisé, de 31 stagiaires,
- des collaborations avec des équipes académiques et le milieu industriel.

## II. Curriculum vitae

### Edith PEUVREL-DISDIER

Chargée de recherche CNRS 1<sup>ère</sup> classe

**Adresse professionnelle:** Mines ParisTech  
 CEMEF - Centre de Mise en Forme des Matériaux  
 UMR CNRS 7635  
 BP 207, 06904 Sophia-Antipolis, France  
 Tél: 04-93-95-75-89 Fax: 04-93-65-43-04  
 E-mail: [edith.disdier@mines-paristech.fr](mailto:edith.disdier@mines-paristech.fr)  
 http : //www.cemef.ensmp.fr

### SITUATION ACTUELLE :

**Chargée de recherche au C.N.R.S.**

Domaines de recherche: Structuration des systèmes polymères en écoulement.

Etude des mécanismes de dispersion de charges et de structuration dans les mélanges de polymères immiscibles. Apport des techniques rhéo-optiques et rhéologiques.

### EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Depuis 1992 **Chargée de recherche au C.N.R.S.**, détachée au CEMEF

1994 (2 mois) **Chercheur en visite** à l'Université de Stanford (U.S.A.) chez Prof. G. FULLER

"Comportement de solutions micellaires en écoulement élongationnel - Mesures de biréfringence et de dichroïsme"

1991-1992 **Chercheur post-doctoral.** Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis

Thèmes de recherche: diffusion de la lumière, rayons X, tension interfaciale

Responsable: Dr P. NAVARD

1990-1991 **Chercheur post-doctoral.** Université de Reading (Grande-Bretagne)

(3 mois) Sujet: "Etude par rayons X de l'orientation de cristaux liquides polymères en écoulement. Conception d'une cellule de cisaillement"

Responsable: Prof. G. MITCHELL

1987-1990 **Etudiante en thèse.** Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis

## DIPLOMES

- 1990      **Thèse** de Doctorat en Science et Génie des Matériaux. Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, "Ecoulement de cristaux liquides polymères autour d'obstacles -Application aux composites", directeur de thèse: Dr P. NAVARD.
- 1987      **DEA** de Métallurgie Spéciale et Matériaux - Option "Mise en Forme des Matériaux". Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, "Morphologies et propriétés rhéologiques de solutions de polysulfone".
- 1986      **Diplôme d'Ingénieur Chimiste**. Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen (INSCIR), Mont Saint Aignan.

## ACTIVITES PROFESSIONNELLES

### Encadrement et formation à la recherche d'étudiants :

La liste des étudiants encadrés et de leurs sujets de recherche est donnée dans la partie III de ce manuscrit.

- Thèses de doctorat : J'ai participé depuis 1992 à l'encadrement de 8 étudiants en thèse, dont 5 ont soutenu leur thèse et 3 sont en cours. J'ai été la directrice de thèse de trois d'entre eux, co-directrice de deux et suis maître de thèse des trois thèses en cours.
- Mastères spécialisés MATMEF : J'ai encadré deux étudiants en formation spécialisée.
- Stagiaires de fin d'études ou M2R : 31 étudiants de formations diverses encadrés ou co-encadrés.
- Chercheurs post-doctoraux : Encadrement de 3 étudiants post-doctorants.

### Collaborations avec des équipes académiques :

- M. BALLAUFF de l'Université de Bayreuth (2003-2005), "Comportement rhéologique de solutions colloïdales en écoulement".
- B. ALSTEENS, V. LEGAT de l'Université Catholique de Louvain la Neuve (2002-2004), "Modèle mathématique des mécanismes de dispersion".
- S. PATHLAZAN de l'Université de Moscou (2002-2003, 12 mois) lors de son séjour sabbatique au CEMEF, "Infiltration de polymères dans une charge poreuse".
- J. RAMIER, L. CHAZEAU, C. GAUTHIER de l'INSA de Lyon - MATEIS (2002), "Caractérisation par diffusion de la lumière des mélanges élastomères-silice sous traction".
- N. BOYARD, C. SINTUREL de l'Université d'Orléans (2001), "Caractérisation par diffusion de la lumière de polymères poreux nano-structurés".
- K. SONDERGAARD de l'Université Technique du Danemark (1995-1997, 9 mois) lors de séjours sabbatiques au CEMEF, "Influence de l'ajout de copolymères dans des mélanges de polymères".

G.G. FULLER de l'Université de Stanford (USA) (1994, 6 mois) lors de son séjour sabbatique au CEMEF, "Corrélation temporelle en écoulement".

G.G. FULLER (1994, 2 mois): lors de mon séjour dans son équipe à l'Université de Stanford (USA), "Comportement de solutions de surfactants en écoulement élongationnel".

D.C. ROUX, J.F. BERRET de l'Université de Montpellier (1993-1994), "Comportement en cisaillement de solutions de micelles géantes de surfactants".

## **Responsabilité scientifique de projets de recherche :**

J'ai la responsabilité de monter des projets de recherche. Depuis 2000, j'ai la responsabilité scientifique d'un certain nombre de projets. Précédemment, j'ai eu l'opportunité de participer au suivi administratif et à la direction scientifique d'un certain nombre de projets coordonnés par Patrick NAVARD.

### Projets européens:

- *ROTOR* (3 universités, 5 industriels), 2000-2004,
- *HUSC*. Réseau européen (7 universités, 2 industriels), 2000-2004,
- *Intelligent processing for customized polymer blends*. Contrat Brite-Euram (3 universités, 12 industriels), 1993-1997,
- *Rheological constitutive equation for polymers in processing conditions*. Réseau Capital Humain et Mobilité (6 universités), 1995-1996.

### Projets dans le cadre des pôles de compétitivité:

- *DURAMAT* (4 laboratoires académiques et 3 industriels) 2007-2010, dans le pôle AXELERA,
- *CEREMAT* (4 laboratoires académiques et 3 industriels) 2007-2010, dans le pôle Céréales Vallée.

### Projets bilatéraux avec une entreprise et/ou avec un organisme d'état:

Limagrain (2006-2007), FIMMM (2005-2008), Danone (2003), Galderma (2003), Michelin (2000-2001), Pirelli (1999-2000), Sextant Avionique et Ministère de la Recherche, 1992-1994.

### Collaborations bilatérales:

- *Développement de structures lors de la mise en forme des polymères*. Programme franco-britannique, 1992-1993,
- *Analyse par des techniques complémentaires de rhéo-physiques de mélanges incompatibles*. PICS CNRS n°168, 1993-1996.

## **Responsabilités et implications dans la vie du laboratoire :**

- Responsable-adjointe du groupe "Physico-chimie des polymères" dirigé par Patrick Navard,
- Agent chargé de la mise en oeuvre de la sécurité (A.C.M.O.), au sein du comité d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail du laboratoire depuis 1995

- Responsable du recrutement des stagiaires depuis 2007,
- 2002-2005 : Responsable de l'organisation des journées "La Science en Fête" au CEMEF,
- 1994-1997 : Correspondant formation permanente CNRS du laboratoire.

### **Evaluation de la recherche :**

- Membre extérieur de la commission de spécialiste 28 à l'Université de Nice-Sophia-Antipolis de 2002 à 2005.
- Membre de jurys de thèse de doctorat externes :
  - Souad Assighaou, Université du Maine, 2006,
  - Delphine Barbier, Université de Saint Etienne, 2006,
  - Bernard Alsteens, Université Catholique de Louvain la Neuve, Belgique, 2005,
  - Julien Ramier, INSA de Lyon, 2004,
  - Caroline Mabilie, Université de Bordeaux, 2000.
- Rapporteur de journaux scientifiques : Journal of Rheology, Revue Rhéologie, Rheologica Acta, Europhysics Letter, Polymer.
- Membre des jurys d'évaluation des travaux des étudiants mastères MATMEF et 1<sup>ères</sup> années de thèse.

### **Sociétés savantes :**

- Présidente de la section locale Méditerranée du Groupe Français des Polymères depuis 2005, membre du bureau de la section depuis 1999,
- Membre ordinaire du Groupe Français de Rhéologie, British Society of Rheology, de la Société Française de Chimie, de la Société Française de Physique .

### **Organisation de conférences :**

- 2008 - Organisatrice des "8<sup>èmes</sup> journées du GFP Méditerranée", Sophia-Antipolis, 27 juin 2008,
- 2007 - Organisatrice de la 35<sup>ème</sup> édition des Journées d'Etudes des POLymères : JEPO35, la Colle-sur-Loup, 16-21 septembre 2007,
- 2005 - 40<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nice, 26-28 octobre 2005, membre du comité organisateur,
- 2002 - Organisatrice des "4<sup>èmes</sup> journées du GFP Méditerranée", Sophia-Antipolis,
- 2000 - Colloque "3<sup>èmes</sup> Journées des Jeunes Rhéologues", La Colle-sur-Loup, membre du comité organisateur,
- 1999 - Colloque EURORHEO 99-1, Sophia-Antipolis, membre du comité organisateur,
- 1997 - Colloque JEPO, La Colle-sur-Loup, membre du comité organisateur,
- 1995 - Colloque S.A.G.E. "Alliages de polymères", Sophia-Antipolis, membre du comité organisateur,



- 1989 - Colloque AMAC et GFP "Nouveaux aspects chimiques et physiques, matrices et fibres polymères", Sophia-Antipolis, membre du comité organisateur et co-éditeur des comptes-rendus dans les publications de l'AMAC.

### **Activités d'enseignement :**

Dans le cadre du Mastère Spécialisé MATMEF, Mise en Forme des Matériaux au CEMEF:

- Mesure de l'énergie interfaciale de polymères (3h), en français et en anglais,
- Rhéologie des liquides (3h) en 2007-2008,
- Characterisation of polymer systems : rheo-optical approach (1h30), en anglais.

Ces cours font partie de semaines bloquées de cours ouverts à la formation permanente.

Dans le cadre du Master M2R PMMM Option Physique et Mécanique des Matériaux commun à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, l'Ecole des Mines de Paris et à l'Université de Toulon et du Var :

- Rhéologie des polymères et des mélanges de polymères immiscibles (6h).

Dans le cadre de mes fonctions d'A.C.M.O.:

- Prévention des risques à l'intention des nouveaux entrants (5h), formation impliquant quatre autres intervenants et mise en place en 1999, accueil de 50 personnes, mise en place de cette information en anglais en 2008.

### III. Encadrement et formation à la recherche d'étudiants

**Thèses de doctorat :** 8 étudiants en thèse encadrés depuis 1992.

- T. DOMENECH (en cours), "Nanocomposites nanostructurés". B. VERGNES (BV) directeur de thèse, E. PEUVREL-DISDIER (EPD) maître de thèse, avec une implication dans l'encadrement 50% BV/50% EPD.
- F. DEME (en cours), "Mélanges céréales/polymères biodégradables". B. VERGNES directeur de thèse, E. PEUVREL-DISDIER maître de thèse, avec une implication dans l'encadrement 50% BV/50% EPD.
- I. BOUDIMBOU (en cours), "Mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère : rôle des paramètres intrinsèques de la charge". P. NAVARD (PN) directeur de thèse, E. PEUVREL-DISDIER maître de thèse, avec une implication dans l'encadrement 10% PN/90% EPD.
- C. ROUX (2008) "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de la silice dans des élastomères". P. NAVARD directeur de thèse, E. PEUVREL-DISDIER co-directrice de thèse, avec une implication dans l'encadrement 10% PN/90% EPD. Soutenance le 16 décembre 2008.
- V. COLLIN (2004), "Mécanismes de dispersion de noir de carbone dans des élastomères". Direction de thèse.
- M. ASTRUC (2001), "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple : 1. Mélanges concentrés de polymères immiscibles, 2. Mélanges polymères-charges poreuses". Direction de thèse.
- D. RUSU (1997) "Etude in-situ, par diffusion de la lumière, de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles pendant un cisaillement simple". Direction de thèse.
- V. TSAKALOS (1995), "Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple - Relation avec le comportement rhéologique". P. NAVARD directeur de thèse, E. PEUVREL-DISDIER co-directrice de thèse, avec une implication dans l'encadrement 20% PN/80% EPD.

#### **Mastères ou formations spécialisés :**

- J. SKOREK (2006-2007), "Mécanismes de dispersion de charges céréalières dans des matrices polymères en écoulement". Mastère MATMEF. Direction du travail.
- X. CHEN (2005-2006), "Mélanges cellulose-polymère hydrosoluble et mesures de biréfringence et dichroïsme". Mastère MATMEF. Direction du travail.

**Stagiaires de fin d'études ou M2R :** 31 étudiants de différentes écoles encadrés ou co-encadrés

- B. MOTTIN (2009, 5 mois), stage de fin d'études de l'ECPM de Strasbourg, "Caractérisation du traitement chimique de charges de silice par infiltration et dispersion dans une matrice polymère", co-encadré.
- Y. BEGUE (2008, 6 mois), stage de fin d'études de l'INSA de Rouen, "Dispersion de la silice dans une matrice élastomère par mélangeur interne", co-encadré.
- M. CHAIM (2007, 6 mois), stage de diplôme Université-entreprise (1 an après M2R), "Etude du comportement d'une suspension de charges solides dans un écoulement de cisaillement ", co-encadré.
- J.-F. ZARAGOCI, (2007, 6 mois), stage M2R Université de Montpellier II, "Modélisation du comportement d'une particule solide placée dans une matrice newtonienne ou viscoélastique au cours d'un écoulement de cisaillement simple ", co-encadré.
- M. CHAKROUN (2007, 4 mois), stage de 3<sup>ème</sup> année des Mines de Paris, "Définition d'un nouveau test permettant de qualifier la capacité d'homogénéisation de lignes d'extrusion industrielles", stage chez Michelin, co-encadré.
- J.-F. JAMET et C.-H. WEYMULLER (2006, 2 semaines), stage du Corps des Mines de l'Etat, "Dispersion de silice dans une matrice élastomère en mélangeur interne et caractérisation", co-encadrés.
- E. LIBERGE (2004, 6 mois), stage du DEA Mécanique des Fluides, ESM2, "Modélisation du comportement d'une goutte newtonienne en cisaillement", co-encadré.
- A. MARRA (2003, 24 mois), 2 années de recherche, Ecole des Mines de Paris, "Comportement de solutions colloïdales en écoulement", co-encadré.
- R. BOUTAYEB (2003, 5 mois), stage de fin d'étude, ENSMA, "Mesure de la consistance de crèmes", co-encadré.
- P. MENARD (2003, 6 mois), stage de DESS de Modélisation et Simulation en Mécanique, Université de Joseph Fourier, Grenoble, "Etude numérique avec Rem3D du comportement d'un corps plongé dans un liquide cisailé", co-encadré.
- Y. PERROT (2001, 5 mois) stage de fin d'étude, IUP de Lorient, "Diffusion de la lumière".
- S. LESAGE (2001, 3 mois) stage de maîtrise des Sciences et Techniques Technologie et Transformation des Matières Plastiques, "Etude de l'imprégnation de granulés de silice par un élastomère", co-encadrée.
- A. VERLY (2000-2001, 12 mois) expérience d'un an de recherche (mi-temps au laboratoire et chez le partenaire industriel), Influence de l'histoire thermo-mécanique sur la cristallisation de matières grasses alimentaires, co-encadrée.
- S. RUSCH (2000, 3 mois) stage de fin d'étude, Université de Leuven, "Dispersion de charges poreuses dans des élastomères", co-encadré.
- C. MOBUCHON (2000, 5 mois): stage de fin d'étude, IUP de Lorient, "Diffusion de la lumière".
- S. VERVOORT (1999, 3 mois): stage de fin d'étude, Université de Leuven, "Suspensions de particules dans des fluides élastiques", co-encadrée.

- M. ASTRUC (1997, 3 mois): stage de DEA, Université de Nice, "Mesure de la tension interfaciale de mélanges polydiméthylsiloxane/polyisobutène".
- V. LEMAIGRE (1996, 3 mois): stage de fin d'étude, Université de Leuven, "Rhéologie de suspensions de silice", co-encadré.
- M. G. CONTURSI (1995-1996): année de recherche, Université de Naples, "Rhéologie de solutions de polymères de très fortes masses molaires", co-encadrée.
- F. ANDRE (1994-1995, 6 mois): stage de fin d'étude, UTC Compiègne, "Suspensions de silice en écoulement", co-encadré.
- J. DUBOIS et W. FYEN (1994-3 mois): stage de fin d'étude, Université de Leuven, "Diffusion de la lumière de doublets", co-encadré.
- P. BARILLOT (1994-1 mois): Stage de 2ème année, Ecole des Mines de Paris, "Mélanges de polymères".
- D. GENOE et P. VAN PUYVELDE (1993-3 mois): stage de fin d'étude, Université de Leuven, "Corrélation temporelle", co-encadrés.
- O. BIGANSKA. (1992-1993): année de recherche, maîtrise d'électronique, Ukraine, "Cristaux liquides dispersés dans des résines thermodurcissables", co-encadrée.
- H. KHALIL (1991, 2 mois): stage de DEA, Université de Nice, "Rhéologie d'un dérivé cellulosique thermotrope", co-encadré.
- M. CANTAMESSA (1989, 3 mois): stage de fin d'étude, Université de Gênes, "Rhéologie d'un polymère thermotrope", co-encadré.
- Y. TROLLEZ (1988, 5 mois): stage, Mastère "Matériaux et Mise en Forme", Ecole des Mines de Paris, "Etude de polymères thermotropes", co-encadré.
- G. BLONDIAU (1988, 5 mois): stage, Mastère "Matériaux et Mise en Forme", Ecole des Mines de Paris, "Etude de polymères thermotropes", co-encadré.

#### **Chercheurs post-doctoraux :**

- R. ZOUARI (2009-2010, 16 mois), "Techniques rhéo-physiques pour l'étude de nanocomposites nanostructurés à matrice polymères".
- U. ZEO (2003, 6mois), "Etude de la déformation de bulles d'air sous écoulement".
- E. TARABUKINA (2003, 9 mois), chercheur de l'Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Science, St.Petersbourg, "Influence de l'histoire thermo-mécanique sur la cristallisation de matières grasses alimentaires".

## IV. Liste des publications et communications

### THESE

E. PEUVREL

"Ecoulement de cristaux liquides polymères autour d'obstacles - Application aux composites". Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux. Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux. 11 juin 1990

### CHAPITRE DE LIVRE

D. RUSU, V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER

"Le rôle de l'interface dans la mise en forme des mélanges de polymères immiscibles", dans "Surfaces, tribologie et formage des matériaux. Mélanges offerts à François Delamare pour son 60<sup>ème</sup> anniversaire", Presses de l'Ecole des Mines, Paris, 207-232 (2001)

### PUBLICATIONS (*les articles indiqués en caractères gras sont joints à ce document*)

#### Publications dans des ouvrages à comité de lecture

1. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Flow of a liquid crystalline polymer solution around an obstacle", *Liquid Crystals* 7 (1), 95-104 (1990)
2. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Shear velocity profiles in HPC solutions", *Macromolecules* 23, 4874-4875 (1990)
3. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Band textures of liquid crystalline polymers in elongational flows", *Macromolecules* 24, 5683-5686 (1991)
4. P. KEATES, E. PEUVREL-DISDIER et G.R. MITCHELL  
"Local structural correlations in anisotropic aqueous solutions of hydroxypropylcellulose", *Polymer* 33, 3298-3301 (1992)
5. E. PEUVREL, D. SIEGERT, P. NAVARD et G. MEETEN  
"Small-angle scattering of polarised light. IV: Isotropic to birefringent transitions for spheres", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 30, 865-869 (1992)
6. P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"In-situ X-ray scattering study of anisotropic solutions of hydroxypropylcellulose subjected to shear flow", *Polymer* 34, 1316-1319 (1993)
7. P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER, J.B. RITI et P. NAVARD  
"A novel X-ray rheometer for in situ studies of polymer melts and solutions during shear flow", *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 52, 197-215 (1994)

8. D.C. ROUX, J.F. BERRET, G. PORTE, E. PEUVREL-DISDIER, P. LINDNER  
"Shear-induced orientations and textures of nematic wormlike micelles",  
*Macromolecules* 28, 1681-1687 (1995)
9. G.G. FULLER, J. VAN EGMOND, D. WIRTZ, E. PEUVREL-DISDIER, E. WHEELER, H. TAKAHASHI  
"Enhancement of concentration fluctuations in solutions subject to external fields", in  
"Flow-induced structure in polymers", ACS Symposium Series 597, Edité par Nakatani  
et Dadmun, Washington (1995)
10. O. BIGANSKA, T. BUDTOVA, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Small-angle scattering of polarised light. V: Liquid crystalline droplets in an isotropic  
polymer", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 261, 167-175 (1995)
11. P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Time-resolved in-situ X-ray scattering studies of aqueous hydroxypropylcellulose  
solutions", *Polymer* 37(6), 893-901 (1996)
12. **V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER**  
**"Observations of the break-up of liquid crystalline polymer threads imbedded in  
an isotropic fluid", *Liq. Cryst.* 21(5), 663-667 (1996)**
13. **V.T. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD**  
**"Viscosity of liquid crystalline polymer solution with polydomain or band  
textures", *Rheologica Acta* 36, 628-631 (1997)**
14. **V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER**  
**"Deformation and break-up of single drops during shear", *J. Rheol.* 42(6), 1403-  
1417 (1998)**
15. J. DUBOIS, W. FYEN, D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD  
"Small-angle scattering of polarized light. VI: Sphere doublets at rest and during shear",  
*J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 36, 2005-2013 (1998)
16. D. RUSU, D. GENOE, P. VAN PUYVELDE, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD,  
G.G. FULLER  
"Dynamic light scattering during shear: measurements of diffusion coefficients",  
*Polymer* 40, 1353-1357 (1999)
17. **D. RUSU et E. PEUVREL-DISDIER**  
**"In-situ characterization by small angle light scattering of the shear-induced  
coalescence mechanism in immiscible polymer blends", *J. Rheol.* 43(6), 1391-1409  
(1999)**
18. A. MARRA, E. PEUVREL-DISDIER, A. WITTERMANN, X. GUO, M. BALLAUFF  
"Rheology of dilute and semi-dilute suspensions of spherical polyelectrolyte brushes",  
*Colloid & Polymer Science* 281, 491-496 (2003)

19. **M. ASTRUC, S. VERVOORT, H.O. NOUATIN, T. COUPEZ, Y. DE PUYDT, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER**  
 "Expérimental and numerical study of the motion and the erosion of fillers suspended in viscoelastic fluids under simple shear flow", *Rheologica Acta* 42(5), 421-431 (2003)
20. **M. ASTRUC, V. COLLIN, S. RUSCH, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER**  
 "Infiltration of uncured elastomers into silica agglomerates", *J. Appl. Polym. Sci.* 91(5), 3292-3300 (2004)
21. **V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER**  
 "Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix", *Elastomery* 9, 9-15 (2005)
22. **J. BIKARD, P. MENARD, T. BUDTOVA, E. PEUVREL-DISDIER**  
 "3D numerical simulation of the behaviour of a spherical particle suspended in a Newtonian fluid submitted to a simple shear", *Computational Materials Science* 37, 517-525 (2006)
23. **J. RAMIER, L. CHAZEAU, C. GAUTHIER, L. STELANDRE, L. GUY, E. PEUVREL-DISDIER**  
 "In situ SALS and volume variation measurements during deformation of treated silica filled SBR", *Journal of Materials Science* 42(19), 8130-8138 (2007)

#### **Publications dans des ouvrages sans comité de lecture**

24. **E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD**  
 "La rhéo-physique des polymères", *Revue de l'Ecole des Mines de Paris*, 1er semestre 1993
25. **P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER**  
 "Rhéo-rayons X et corrélation temporelle: deux techniques d'investigation de l'évolution structurale sous écoulement", *Les Cahiers de Rhéologie*, vol XIII, n° 1-2, pp 92-101 (1994)
26. **V. TSAKALOS, D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER**  
 "Measurement of the interfacial tension of polymeric systems", *Synth. Polym. J.* 1(2-3), 133-142 (1994)
27. **S.G. JAMES, J. SCHATZLE, V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD**  
 "Flow-induced structures in isotropic and anisotropic cellulose derivative blends", dans "Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications", Edité par Kennedy, Philips, Williams and Picubell, Woodhead Publishing Ltd, Abington Hall (1995)
28. **P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER**  
 "La rhéo-physique appliquée à l'étude de la mise en forme des polymères", *Colloque des vingt ans du CEMEF*, Presses de l'Ecole des Mines, pp 110-119 (1996)

29. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Etude par rhéo-optique et rhéo-rayons X de mélanges de polymères", Colloque des vingt ans du CEMEF, Presses de l'Ecole des Mines, pp 120-129 (1996)
30. D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Etude du mécanisme de coalescence induite par un cisaillement simple", Synth. Polym. J., 5(1) 241-255 (1998)
31. **V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER**  
**"Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers", European Rubber Research – Practical Improvements of the Mixing Process, Paderborn, Allemagne, 25-26 janvier 2005, pp 219-242**
32. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, B. ALSTEENS, V. LEGAT, T. AVALOSSE, S. OTTO, H.M. METWALLY  
"Numerical and Experimental Study of Dispersive Mixing of Agglomerates", ANTEC 2006 Proceedings of the 64th Annual Conference, Charlotte, North-Carolina, USA, p. 908-912, Society of Plastics Engineers, May 7-11, 2006. (Best paper award in the Extrusion division).

#### **Articles soumis ou en préparation**

33. E. TARABUKINA, F. JEGO, P. AYMARD, J.-M. HAUDIN, P. NAVARD and E. PEUVREL-DISDIER  
"Effect of shear on the rheology and crystallisation of palm oil", article soumis à Journal of Food Science en novembre 2008
34. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"In-situ study of erosion and rupture mechanisms of carbon black in a polymer matrix under shear: Effect of carbon black intrinsic parameters and matrix infiltration", en préparation
35. V. COLLIN, C. ROUX, P. NAVARD, S. PATLAZHAN, E. PEUVREL-DISDIER  
"Infiltration of a polymer matrix into porous silica agglomerates: Comparison between models and experiments", en préparation
36. V. COLLIN, O. SEYVET, P. LAURE, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Infiltration of a polymer matrix into porous silica agglomerates: Effect of mixing parameters", en préparation
37. I. BOUDIMBOU, C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"In-situ study of dispersion mechanisms of silica agglomerates in a polymer matrix under shear : Effect of silica intrinsic parameters", en préparation
38. C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"In-situ study of dispersion mechanisms of silica agglomerates in a polymer matrix under shear : Effect of matrix infiltration and silica chemical grafting", en préparation



39. V. COLLIN, C. ROUX, P. LAURE, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"In-situ study of dispersion mechanisms of filler agglomerates in a polymer matrix under shear : Effect of the concentrated medium", en préparation

## CONFERENCES

### Conférences invitées dans des congrès internationaux

1. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Polymer liquid crystals in elongational flows", International School-Seminar, Puschino (Russie) juin 1991
2. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Rheology and rheo-optics of liquid crystalline polymers". 16th All-Union Symposium on Rheology, Dnepropetrovsk (Ukraine) 28 septembre-3 octobre 1992
3. V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Flow-induced morphologies of cellulose based polymer blends", CELLUCON '93, Lund (Suède), 21-24 juin 1993
4. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Flow-induced structures in liquid crystalline polymers", 2nd International Discussion meeting on Relaxation in Complex Systems, Alicante (Espagne), 28 juin-8 juillet 1993
5. V. TSAKALOS, D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD  
"Measurement of the interfacial tension: thread break-up method applied to liquid polymers", Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Iasi (Roumanie), 6-10 septembre 1993
6. V. TSAKALOS, D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD  
"Rheo-physical study of the flow-induced morphology of polymer blends", Conference on Macromolecular Physics on Morphology of Polymers, Prague (République Tchèque), 17-20 juillet 1995
7. E. PEUVREL-DISDIER  
"Orientation in immiscible polymer blends containing a liquid crystalline polymer subjected to a shear flow", Séminaire Franco-Américain sur "L'ordre dans les polymères", Gainesville (U.S.A.), 3-8 décembre 1995
8. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Flow-induced coalescence in immiscible polymer blends", 4th International Symposium on Thermoplastic Elastomers, Europhysics Conference, Kolobrzeg, 5-8 mai 1997
9. E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD, V. COLLIN et M. ASTRUC  
"The mechanisms of carbon black dispersion during elastomer processing", Polymer Processing Society, Athènes, 13-17 octobre 2003

10. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers", European Rubber Research – Practical Improvements of the Mixing Process, Paderborn, Allemagne, 25-26 janvier 2005

### **Communications à des congrès internationaux**

11. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Flow of HPC solutions around an obstacle", 9th General Conference of the Condensed Matter Division, European Physical Society, Nice, 6-9 mars 1989
12. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Flow of hydroxypropylcellulose around an obstacle", American Chemical Society Meeting, Miami (U.S.A.), 11-15 septembre 1989
13. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Band textures of liquid crystalline polymers in elongational flows", 6ème Congrès Annuel de la Polymer Processing Society, Nice, 17-20 avril 1990.
14. E. PEUVREL et P. NAVARD  
"Band textures in liquid crystalline polymers subjected to elongational flows", Third European Rheology Conference, Edinburgh (Grande-Bretagne), 3-7 septembre 1990
15. J.N. BALEO, E. PEUVREL-DISDIER, J.B. RITI et P. NAVARD  
"Polymer orientation during flow in complex geometries", European Physical Society 92, Saint Petersburg (Russie), 6-10 juillet 1992
16. E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD, P. KEATES et G.R. MITCHELL  
"Flow of liquid crystalline polymers: optical and X-ray investigations", European Physical Society 92, Saint Petersburg (Russie), 6-10 juillet 1992
17. P. KEATES, G. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"X-ray scattering from a flowing polymer solution", XIth International Congress on Rheology, Bruxelles (Belgique), 17-21 août 1992
18. V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Measurements of interfacial tension in polymeric systems", European Polymer Federation Meeting, Baden-Baden (Allemagne), 28 septembre-2 octobre 1992
19. V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Measurements of interfacial tension in polymer solutions", 9th Annual Meeting, Polymer Processing Society, Manchester (Grande-Bretagne), 5-8 avril 1993
20. P. KEATES, G.R. MITCHELL, J.B. RITI, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"A novel X-ray rheometer for in-situ studies of polymer melts and solutions", International Conference on Rheometry of Polymers, Fontevraud, 12-15 mai 1993

21. P. KEATES, G.R. MITCHELL, J.B. RITI, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Time-resolving X-ray rheology of liquid crystalline polymers", Physical Aspects of Polymer Science, 16th Biennial Meeting, Reading (Grande-Bretagne), 15-17 septembre 1993
22. O. BIGANSKA, T. BUDTOVA, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Small-angle scattering of polarised light.V: Liquid crystalline droplets in an isotropic polymer", 15th International Liquid Crystal Conference, Budapest (Hongrie), 3-8 juillet 1994
23. V. TSAKALOS, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, P. KEATES, J. POPLE et G.R. MITCHELL  
"Flow-induced structures in polymer blends containng a liquid crystalline polymer", American Chemical Society Meeting, Washington DC (U.S.A.), 21-26 août 1994
24. D. RUSU, V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Flow-induced structures in polymer blends", 4th European Rheology Conference, Séville (Espagne), 4-9 septembre 1994
25. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Etude de la structure de mélanges de polymères incompatibles: analyse par diffusion de la lumière aux petits angles", Second Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, L'Arbresle, 9-11 octobre 1995
26. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Flow-induced structures in incompatible blends: coupling with the rheology", American Society of Rheology meeting, Sacramento (U.S.A.), 8-12 octobre 1995
27. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Flow-induced structures in incompatible polymer blends: coupling with the rheology", POLYBLENDS'95-RETEC meeting, Montréal (Canada), 19-20 octobre 1995
28. V. TSAKALOS, D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Flow-induced morphology of isotropic-anisotropic polymer blends", PACIFICHEM '95, Hawaï (U.S.A.), 17-22 décembre 1995
29. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Transient rheological behaviours of immiscible polymer blends", Fifth European Symposium on Polymer Blends, Maastricht (Pays-Bas), 12-15 mai 1996
30. D.RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Flow-induced structures in immiscible polymer blends: small-angle light scattering characterization", 12th Annual Meeting, Polymer Processing Society, Sorrento (Italie), 27-31 mai 1996
31. J.B. RITI, T. CIDADE, V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Flow-induced textures of liquid crystalline cellulosic polymers", 12th Annual Meeting, Polymer Processing Society, Sorrento (Italie), 27-31 mai 1996

32. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Etude de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles lors d'un cisaillement simple: mécanisme de coalescence des inclusions", III-ème Séminaire Franco-Roumain sur les Polymères, Neptune-Olympe (Roumanie), 1-6 septembre 1997
33. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
 "Apport des études rhéo-physiques dans la compréhension de l'écoulement des polymères structurés", Journées Transalpines Polymères, Grenoble, 6-7 octobre 1997
34. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
 "Flow-induced morphologies of polymer blends", Colloque "Esaform", Sophia Antipolis, 16-20 mars 1998
35. D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Shear-induced morphology evolution in immiscible polymer blends: In-situ characterization by small-angle light scattering, Sixth European Symposium on Polymer Blends, Mainz, 16-19 mai 1999
36. D. RUSU, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Etude rhéo-optique de la morphologie des mélanges immiscibles de polymères sous cisaillement, lors de l'état stationnaire", IV-ème Séminaire Franco-Roumain sur les Polymères, septembre 1999
37. M. ASTRUC, S. RUSCH, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Rheo-optical study of the dispersion of agglomerates in elastomers in simple shear", 8<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers, Le Mans, 9-11 mai 2001
38. M. ASTRUC, S. RUSCH, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Dispersion of agglomerates in elastomers during shear", 17<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Montreal, 21-24 mai 2001
39. P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Studies of morphology evolution by optical microscopy and SALS with a counter-rotating transparent rheometer", 17<sup>th</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Montreal, 21-24 mai 2001
40. M. ASTRUC, O. SEYVET, S. RUSCH, S. VERVOORT, Y. DE PUYDT, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Dispersion of agglomerates in polymers under simple shear, rheo-optical investigations", Euro-Fillers'01, Lodz, 9-12 juillet 2001
41. P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER et T. BUDTOVA,  
 "Studies of morphology evolutions in two phase systems using a counter-rotating transparent rheometer", Euro-Fillers'01, Lodz, 9-12 juillet 2001
42. A. MARRA, E. PEUVREL-DISDIER, A. WITTEMANN, M. BALLAUFF  
 "Rheology of Spherical Polyelectrolyte Brushes", Frontiers of polymer colloids, Sheffield, 2-4 septembre 2002

43. A. VERLY, E. TARABUKINA, J.M. HAUDIN, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD  
"Application of rheo-optical tools to the analysis of food structure under shear ", ISFR 2003 – International symposium on food rheology and structure, Zürich, Suisse, 9-13 février 2003
44. J. RAMIER, M. N. BOUCHEREAU, L. CHAZEAU, C. GAUTHIER, E. PEUVREL-DISDIER, C. ROCHAS, L. STELANDRE  
"Influence of the surface treatment of silica on the mechanical behaviour of filled elastomers: study by in situ scattering techniques", Euro-Fillers 2003, Alicante, 8-11 septembre 2003
45. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of carbon black into elastomers under shear conditions", Euro-Fillers 2003, Alicante, 8-11 septembre 2003
46. V. COLLIN, S. PATLAZHAN, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Infiltration of polymers into porous agglomerates : effect of external forces", Euro-Fillers 2003, Alicante, 8-11 septembre 2003
47. V. COLLIN, S. PATLAZHAN, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of carbon black into elastomers under shear", Kargin conference "Polymers 2004", International symposium "Structure Sentitive Mechanics of Polymer Materials. Physical and Mechanical Aspects", Moscou, Russie, 28-31 janvier 2004
48. A. MARRA, E. PEUVREL-DISDIER, M. BALLAUFF  
"Rheology of solutions of spherical polyelectrolyte brushes", HUSC From hard to ultrasoft colloids", Koutouloufari, Crête, 25-27 juin 2004
49. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers under shear", ICR 2004 - The XIVth International Congress on Rheology, Seoul, Corée, 22-27 août 2004
50. E. TARABUKINA, A. VERLY, C. PEITI, J.M. HAUDIN, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD, F. JEGO, P. AYMARD  
"Study of the crystallisation of vegetable fats under shear", ICR 2004 - The XIVth International Congress on Rheology, Seoul, Corée, 22-27 août 2004
51. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers under shear – Effect of carbon black characteristics", Eurofillers, Bruges, Belgique, 9-13 mai 2005
52. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"Phenomenological model to predict carbon black dispersion in a batch mixer", Polymer Processing Society, Leipzig, Allemagne, 20-23 juin 2005
53. S. PATLAZHAN, V. COLLIN, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Infiltration of polymers into porous agglomerates", European Polymer Congress, Moscou, Russie, 27 juin-1<sup>er</sup> juillet 2005

54. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Mécanismes de dispersion de noir de carbone dans des matrices élastomères en cisaillement simple", 7<sup>ème</sup> Colloque Franco-Roumain sur les Polymères, Iasi Roumanie, 2-6 septembre 2005
55. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, B. ALSTEENS, V. LEGAT, T. AVALOSSE, S. OTTO, H.M. METWALLY  
 "Numerical and Experimental Study of Dispersive Mixing of Agglomerates", ANTEC 2006, 64th Annual Conference, Charlotte, North-Carolina, Society of Plastics Engineers, May 7-11, 2006.
56. M. ASTRUC, V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
 "In-situ study of dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer under shear", International Rubber Conference IRC 2006, Lyon France, 16-18 Mai 2006
57. V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
 "In-situ study of dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix under shear", International Workshop on Mesoscale and Multiscale Description of Complex Fluids, Prato, Italie, 5-8 juillet 2006
58. E. PEUVREL-DISDIER  
 "Dispersion mechanisms of carbon black agglomerates into an elastomer matrix", Euromech colloquium 487: Structure Sensitive Mechanics of Polymer materials: Physical and Mechanical Aspects, Strasbourg France, 10-13 octobre 2006
59. V. COLLIN, C. ROUX, S. PATLAZHAN, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Cinétiques d'infiltration d'une matrice polymère dans un agglomérat poreux: Une méthode pour caractériser les interactions fluide/charge ?", Matériaux 2006, Dijon France, 13-17 octobre 2006
60. V. COLLIN, C. ROUX, E. PEUVREL-DISDIER  
 "In situ characterisation of dispersion processes of silica and carbon black in an elastomer matrix under shear", Eurofillers, Zalakaros, Hongrie, 26-30 août 2007
61. C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "In situ characterisation of dispersion processes of silica in an elastomer matrix under shear, impact of a filler treatment", Polymer Processing Society PPS 24, Salerno, Italie, 15-19 juin 2008
62. P. LAURE, G. BEAUME, E. PEUVREL-DISDIER, M. VINCENT  
 "Numerical and experimental studies of suspensions of fiber and spherical solid particles", AERC, Cardiff, Grande-Bretagne, 15-17 avril 2009
63. P. LAURE, G. BEAUME, E. PEUVREL-DISDIER, M. VINCENT  
 "Numerical and experimental studies of suspensions of fiber and spherical solid particles", Coupled problems, Ischia Island, Italie, 8-10 juin 2009

64. C. ROUX, V. COLLIN, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "In situ characterisation of dispersion mechanisms of agglomerated filler particles in a polymer matrix under the action of shear", 13<sup>th</sup> IACIS International Conference On Surface and Colloid Science and 83<sup>rd</sup> ACS Colloid & Surface Science Symposium, New York, USA, 15-19 juin 2009
65. C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Infiltration kinetics of polymers into porous agglomerates", 13<sup>th</sup> IACIS International Conference On Surface and Colloid Science and 83<sup>rd</sup> ACS Colloid & Surface Science Symposium, New York, USA, 15-19 juin 2009

### **Communications à des congrès nationaux**

66. E. PEUVREL et P. NAVARD  
 "Etude de l'écoulement des polymères nématiques autour d'un obstacle", Colloque Matrice et Fibres Polymères, GFP-AMAC, Sophia-Antipolis, 23-24 octobre 1989.
67. J.N. BALEO, J. HOLOUBEK, J.B. RITI, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
 "L'écoulement des polymères nématiques dans des géométries complexes", Colloque National du GFP, Lyon, 23-25 novembre 1992
68. V. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
 "Mélanges de polymères: mesure de la tension interfaciale", Colloque National du GFP, Lyon, 23-25 novembre 1992
69. P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
 "Time-resolving rheo-X-ray studies of polymer liquid crystals", LURE, Orsay, 6-10 juin 1994
70. D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, G.G. FULLER et P. NAVARD  
 "Diffusion quasi-élastique de la lumière en écoulement: Mesure de coefficients de diffusion. Journées d'Etudes des Polymères, Dourdan, 19-23 septembre 1994
71. E. PEUVREL-DISDIER  
 "Etude par rhéo-optique et rhéo-rayons X de mélanges de polymères" Colloque des vingt ans du CEMEF, Sophia Antipolis, 10-11 octobre 1994
72. P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Rhéo-rayons X et corrélation temporelle: deux techniques d'investigation de l'évolution structurale sous écoulement", 29<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie "La thixotropie", Orléans, 7-9 novembre 1994
73. V. TSAKALOS, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, P. KEATES, J. POPLE, G.R. MITCHELL  
 "Mélanges de polymères dont une phase est un cristal liquide polymère: structure sous écoulement", 29<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie "La thixotropie", Orléans, 7-9 novembre 1994

74. D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, G.G. FULLER et P. NAVARD  
 "Diffusion dynamique de la lumière en écoulement: mesure de coefficients de diffusion en écoulement", Réunion du Groupement de Recherches "Rhéophysique des Suspensions et Colloïdes", Aussois, 4-8 décembre 1994
75. E. PEUVREL-DISDIER, D.C. ROUX, J.F. BERRET  
 "Textures mésoscopiques des phases nématiques à l'équilibre", Réunion du Groupement de Recherches "Rhéophysique des Suspensions et Colloïdes", Aussois, 4-8 décembre 1994
76. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Mélanges de polymères incompatibles sous l'action d'un écoulement: étude des mécanismes de structuration" Colloque SAGE. Les alliages de polymères, Sophia Antipolis, 8-9 juin 1995
77. V. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Comportement rhéologiques de mélanges de polymères incompatibles: relation avec la morphologie" Colloque SAGE. Les alliages de polymères, Sophia Antipolis, 8-9 juin 1995
78. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
 "Etude de la structure de mélanges de polymères incompatibles sous l'action d'un écoulement: analyse par diffusion de la lumière aux petits angles", Colloque SAGE. Les alliages de polymères, Sophia Antipolis, 8-9 juin 1995
79. V. TSAKALOS, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, P. KEATES, J. POPLE et G.R. MITCHELL  
 "Mélanges de polymères incompatibles contenant un cristal liquide polymère: relation entre la morphologie et l'orientation", 7<sup>ème</sup> Colloque d'Expression Française sur les Cristaux Liquides, Sophia Antipolis, 12-15 septembre 1995
80. D. RUSU, K.SONDERGAARD, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
 "Etude rhéo-optique des mécanismes de coalescence dans des mélanges immiscibles de polymères sous cisaillement", 31<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Metz, 28-30 octobre 1996
81. M.G. CONTURSI, M. BERCEA, B. SIMIONESCU, T. BUDTOVA, R. DELL'ERBA, W.M. KULICKE, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD  
 "Rhéologie et rhéo-optique des solutions de polyméthylméthacrylate", 31<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Metz, 28-30 octobre 1996
82. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER,  
 "Difuzia elastica a luminii. Metoda de studiu in-situ a evolutiei morfologiei amestecurilor diluate de polymeri imiscibili, in timpul curgerii", a XII-a sesiune de comunicari stiintifice "Progrese in chimia polimerilor si a compusilor organici", Iasi (Roumanie), 9-11 octobre 1997



83. D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Studiul morfologiei amestecurilor de polimeri nemiscibili în timpul curgerii",  
Conferința "85 de ani de învătământ de inginerie chimică la Iași", Iași (Roumanie), 23-  
25 octombrie 1997
84. M. ASTRUC, D. RUSU, V.T. STAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Influence d'un écoulement sur la morphologie de mélanges immiscibles de polymères:  
études rhéo-optiques", 1<sup>ère</sup> Journée du GFP-Méditerranée, Alès, 24 septembre 1999
85. E. PEUVREL-DISDIER  
"Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'agglomérats en suspension dans  
des fluides modèles", Réunion du Groupement de Recherche "Rhéo-physique des  
suspensions et colloïdes", Garchy, 14-16 décembre 1999
86. M. ASTRUC, S. VERVOORT, H. NOUATIN, P. NAVARD et E. PEUVREL-  
DISDIER,  
"Mouvement et dispersion par érosion de charges cisailées dans des fluides  
viscoélastiques", 35<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Grenoble,  
23-25 octobre 2000
87. N. BOYARD, C. SINTUREL, M. VAYER, R. ERRE, E. PEUVREL-DISDIER, P.  
LEVITZ  
"Caractérisation de polymères poreux nano-structurés obtenus à partir de mélanges  
ternaires réactifs", Colloque "Journées Soleil Région Centre 2", Orléans, 18 et 19  
février 2002
88. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER  
"Etude rhéo-optique de la dispersion de charges dans les élastomères", 4<sup>èmes</sup> Journées du  
GFP Méditerranée, Sophia-Antipolis, 29-30 avril 2002
89. V. COLLIN, S. LESAGE et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Infiltration of elastomers into silica pellets. Effect of external forces", 37<sup>ème</sup> Colloque  
Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Saint Etienne, 9-11 octobre 2002
90. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Shear-induced dispersion of carbon black agglomerates in elastomers", 37<sup>ème</sup> Colloque  
Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Saint Etienne, 9-11 octobre 2002
91. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Mécanismes de dispersion de noir de carbone dans des élastomères sous l'action d'un  
cisaillement", 16<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, Nice, 1-5 septembre 2003
92. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Identification et quantification des mécanismes de dispersion d'un noir de carbone  
dans un élastomère par rhéo-optique", 38<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de  
Rhéologie, Brest, 15-17 octobre 2003

93. E. TARABUKINA, A. VERLY, C. PEITI, J.-M. HAUDIN, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD, F. JEGO, P. AYMARD  
"Study of the crystallisation of vegetable fats under shear", 38<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Brest, 15-17 octobre 2003
94. J. BIKARD, P. MENARD, T. BUDTOVA et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Etude numérique de l'effet de taille sur un écoulement 3D autour d'une sphère rigide suspendue dans un fluide newtonien", 40<sup>ème</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nice France, 26-28 octobre 2005
95. D. RUSU, V. ZIEGLER, E. PEUVREL-DISDIER, B. A. WOLF,  
"Etude rhéo-optique de l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères "immiscibles" sous cisaillement simple", 40<sup>ème</sup> colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nice France, 26-28 octobre 2005
96. V. COLLIN et E. PEUVREL-DISDIER,  
"Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'un noir de carbone dans une matrice élastomère", 35<sup>ème</sup> Colloque Annuel du Groupe Français d'Etudes et Applications des Polymères, Paris, 22-24 novembre 2005
97. D. RUSU, V. ZIEGLER, E. PEUVREL-DISDIER, B.A. WOLF  
"Etude rhéo-optique de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles sous cisaillement simple, JEPO35, La colle-sur-Loup, 17-21 septembre 2007
98. F. DEME, E. PEUVREL-DISDIER, B. VERGNES  
"Mise au point de mélanges farine de maïs/glycérol/polyester", JEPO36, Amnéville les Thermes, 14-19 septembre 2008
99. I. BOUDIMBOU, C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion d'agglomérats de silice dans une matrice élastomère sous l'action d'un cisaillement", Colloque Annuel du Groupe Français d'Etudes et Applications des Polymères, Lyon, 25-27 novembre 2008
100. P. LAURE, G. BEAUME, E. PEUVREL-DISDIER, M. VINCENT  
"Etudes numériques et expérimentales sur les suspensions de fibres et sphères solides", Congrès Français de Mécanique, Marseille, 24-28 août 2009
101. V. COLLIN, C. ROUX, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère sous l'action d'un champ de cisaillement", Congrès Français de Mécanique, Marseille, 24-28 août 2009

**Communications dans des établissements universitaires, industriels, des réunions nationales ou des séminaires internes**

102. E. PEUVREL  
"Behaviour of anisotropic hydroxypropylcellulose solutions submitted to a flow", University of Reading (Grande-Bretagne), 16 janvier 1991

103. E. PEUVREL  
"Behaviour of anisotropic hydroxypropylcellulose solutions submitted to a flow",  
University College of Wales, Aberystwyth (Grande-Bretagne), 19 janvier 1991
104. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Etudes rhéologiques et rhéo-physiques sur les polymères", CERMAV, Grenoble,  
février 1992
105. E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD  
"Etudes rhéo-physiques des polymères et des suspensions au CEMEF", Rencontre de  
Garchy du GdR Rhéo-physique des suspensions et colloïdes, Garchy, décembre 1993
106. P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Rheo-optical studies of flow-induced morphology in polymer blends", Université de  
Salernes (Italie), 23 mars 1995
107. P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER  
"Les activités rhéo-optiques au CEMEF. Influence d'un écoulement sur la morphologie  
d'un mélange incompatible de deux polymères", Strasbourg, 19 décembre 1996
108. E. PEUVREL-DISDIER  
Dispersion de charges poreuses dans les polymères – Approche rhéo-optique et  
malaxeur, Paris, Réunion du cercle utilisateurs ThermoRheo, 6 décembre 2001
109. E. PEUVREL-DISDIER  
Filler dispersion mechanisms in an elastomer matrix under shear, Degussa, Cologne, 22  
mars 2005
110. E. PEUVREL-DISDIER  
"Shear induced dispersion of porous agglomerates", séminaire CEMEF-Cambridge avec  
l'équipe du Professeur Mackley, Sophia-Antipolis, 29 avril 2005
111. J. BIKARD, P. MENARD, T. BUDTOVA et E. PEUVREL-DISDIER  
"3D Numerical study of the behaviour of a spherical inclusion suspended in a  
Newtonian fluid submitted to simple shear", séminaire CEMEF-Cambridge avec  
l'équipe du Professeur Mackley, Sophia-Antipolis, 29 avril 2005
112. E. PEUVREL-DISDIER  
"Dispersion mechanisms of one phase in another", Dow Corning, Seneffe, 24 mai 2005
113. E. PEUVREL-DISDIER  
"Mécanismes de dispersion d'une charge dans une matrice polymère sous l'action d'un  
cisaillement", Séminaire interne CEMEF, Sophia-Antipolis, 3 février 2006
114. E. PEUVREL-DISDIER  
"Mécanismes de dispersion d'une charge dans une matrice polymère sous l'action d'un  
cisaillement", Séminaire interne ICSI, Mulhouse, 7 décembre 2006

115. C. ROUX, V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER  
"In Situ Characterisation of Dispersion Process of Carbon Black or Silica in an Elastomer Matrix under shear", EPNOE Scientific Meeting, Iasi, Roumanie, 7-9 novembre 2007
116. E. PEUVREL-DISDIER  
"Mécanismes de dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère: Approche rhéo-optique ", Séminaire ThermoFisher Scientifique Rhéologie et mise en forme des polymères, Sophia-Antipolis, 26 juin 2008
117. E. PEUVREL-DISDIER  
"Mécanismes de dispersion de charges agglomérées dans une matrice polymère: Approche rhéo-optique ", Séminaire interne au LPMC, Nice, 6 février 2009
118. F. DEME, E. PEUVREL-DISDIER, B. VERGNES  
"Rheological behaviour of two plasticized flours, and morphologies of their blends with PBAT", EPNOE Scientific Meeting, Utrecht, Pays-Bas, 11-12 mai 2009

## V. Rappel succinct du sujet de thèse et principaux résultats obtenus (1987-mai 1990) [Peu 90a-c, Peu 91]

Les années 1980-1990 ont été marquées par l'engouement pour les cristaux liquides polymères (CLP). Le succès de ces polymères dits mésomorphes tenait au fait que ces polymères s'orientent facilement sous écoulement et que cette orientation est à l'origine d'une anisotropie des propriétés mécaniques (excellentes propriétés mécaniques dans la direction d'orientation). Les propriétés des fibres Kevlar sont basées sur ce principe.

L'idée de mon travail de thèse (sous la direction de Patrick Navard) était d'exploiter cette facilité d'orientation sous écoulement et de renforcer les propriétés transverses en préparant un composite CLP/fibres longues de carbone dont les orientations du polymère mésomorphe et des fibres seraient croisées.

J'ai abordé ce sujet de deux façons :

- par une étude de faisabilité directe en développant un moule permettant de contrôler l'écoulement du CLP au sein des fibres et en caractérisant les propriétés des composites en terme d'orientation et propriétés mécaniques,
- en utilisant une approche rhéo-optique pour étudier in-situ l'écoulement de la matrice CLP autour d'un obstacle. L'originalité de mon travail a été de simuler l'écoulement du polymère autour d'une fibre longue par l'écoulement du CLP autour d'une petite bille de verre collée sur le plan inférieur de la cellule transparente cône-plan. La cellule de cisaillement ne permettant que de travailler à température ambiante, cette étude a été réalisée sur une matrice modèle, soit un polymère lyotrope (solution aqueuse concentrée d'hydroxypropylcellulose (HPC)) présentant une mésophase à forte concentration.

L'étude rhéo-optique s'est avérée très riche en enseignements. Elle a permis de montrer que :

- l'écoulement d'un CLP autour d'un obstacle induit une très forte orientation du CLP dans le sillage de l'obstacle, orientation liée à la localisation d'un champ élongationnel. Le taux d'élongation a été mesuré expérimentalement et confronté à un calcul de simulation numérique,
- l'orientation dans le sillage de l'obstacle perdure sur plusieurs millimètres après le passage de l'obstacle (de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre),
- le sillage (zone d'orientation différente) est toujours visible même après relaxation de l'orientation.

Cette zone de sillage derrière l'obstacle correspond à la ressoudure de deux flux, qui s'est avérée être le point faible de ces polymères et a conduit à l'abandon du développement en masse des CLP.

L'étude directe sur moule a confirmé le problème de lignes de ressoudure de flux si le CLP est écoulé perpendiculairement aux fibres.

## **VI. Rappel succinct du sujet de post-doc et principaux résultats obtenus (juin 1990-septembre 1992)**

Mon travail post-doctoral m'a permis d'aborder trois sujets différents :

- le développement d'une cellule de cisaillement transparente aux rayons X et l'utilisation de la diffusion des rayons X pour étudier l'orientation de solutions mésomorphes d'HPC soumises à un cisaillement en collaboration avec l'Université de Reading,
- des travaux théoriques et expérimentaux sur la diffusion de la lumière,
- le développement d'une technique de mesure de la tension interfaciale entre deux polymères immiscibles.

### **1 Rhéo-rayons X** [Kea 92-94, 96, Nav 94]

Mon travail post-doctoral à l'université de Reading dans l'équipe de Geoffrey Mitchell avait pour objectif de développer une cellule rhéo-rayons X, soit une cellule permettant de générer un cisaillement et transparente aux rayons X. Ma contribution dans ce travail a été d'apporter mon expérience sur les mesures rhéo-optiques et les contraintes mécaniques lors de la conception d'une telle cellule. L'Université de Reading a réalisé la cellule et des outils de pilotage de la cellule et d'acquisition et d'analyse des clichés de diffusion des rayons X. Ce dispositif est l'une des premières cellules de cisaillement transparentes aux rayons X. Le développement de cette cellule et son utilisation sur une ligne synchrotron a permis de mesurer l'orientation de solutions lyotropes d'HPC sous l'action d'un cisaillement continu en fonction du taux de cisaillement appliqué mais aussi l'évolution de l'orientation en régime transitoire lors de la relaxation de ces solutions.

### **2 Diffusion de la lumière** [Peu 92]

La deuxième partie de mon travail, effectuée au CEMEF sous la direction de Patrick Navard, concernait l'utilisation de théories de diffusion de la lumière pour prédire le cliché de diffusion de la lumière d'une sphère isotrope ou anisotrope dans un milieu isotrope. Ce travail était dans la continuité de travaux initiés par Patrick Navard et Gerry Meeten. Dans cette partie, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la prédiction du cliché de diffusion entre analyseur et polariseur croisés d'une sphère lors de la transition isotrope/anisotrope. Nous avons mis en évidence d'un point de vue théorique une différence de transition suivant le signe de la biréfringence de la sphère.

Ces deux sujets m'ont permis d'aborder la diffusion élastique d'une onde et l'application de ce type de technique pour remonter à des informations morphologiques sur les entités diffusantes.

### **3 Tension interfaciale** [Tsa 94, Nav 94]

Souhaitant développer un thème de recherche sur la structuration de mélanges de polymères en écoulement, la dernière partie de mon travail post-doctoral visait à développer une

technique pour remonter à la tension interfaciale entre deux polymères immiscibles. La tension interfaciale est des paramètres clés pour contrôler le comportement d'une goutte de liquide A dans un liquide B. La tension interfaciale peut être mesurée à partir du suivi de la relaxation d'un fil liquide. En effet, la situation d'un filament liquide est instable. Sous l'action de la tension interfaciale, il y a développement d'instabilités (dites instabilités de Rayleigh) le long du filament. Dans le cas des polymères (fluides visco-élastiques), le suivi des premières étapes de la croissance temporelle des instabilités permet de remonter à la tension interfaciale si l'on connaît par ailleurs la viscosité newtonienne des deux fluides en présence. La méthode classique consistait à mettre une fibre solide de polymère A en sandwich entre deux films solides du polymère B.

Venant de l'approche rhéo-optique, j'ai choisi d'utiliser l'écoulement pour former le filament en écoulement. La relaxation du filament est suivie après arrêt de l'écoulement. L'application d'un écoulement pour créer un filament permet de s'affranchir des contraintes résiduelles existant lorsqu'on utilise une fibre solide pour appliquer la méthode, d'observer un développement des instabilités très rapidement après l'arrêt de l'écoulement et de pouvoir mesurer des tensions interfaciales sur des polymères liquides à température ambiante. Cette méthode a été utilisée par la suite de mon travail pour déterminer la tension interfaciale des mélanges de polymères que nous avons étudiés.

## VII. Travaux mis en œuvre et axes de recherche développés depuis octobre 1992

Les propriétés finales d'un produit après transformation dépendent de la morphologie finale. Or la morphologie finale est elle-même déterminée par l'histoire thermomécanique subie par la matière pendant le procédé de mise en forme. Pour maîtriser les propriétés finales d'un produit, il est important de comprendre comment la matière s'organise, se structure tout au long des différentes étapes du procédé de transformation.

Les travaux de recherche que je mène ont pour objectif de comprendre comment certains systèmes polymères se structurent en écoulement. Pour atteindre cet objectif, j'ai choisi une approche basée sur l'observation directe in-situ pendant l'écoulement de l'évolution de la structure. Cette approche repose sur l'utilisation d'outils rhéo-optiques. La caractérisation de l'évolution de la structure in-situ permet de déterminer les mécanismes et les paramètres qui régissent l'évolution de la morphologie/structure sous écoulement et d'en déduire des critères ou lois pilotant ces mécanismes dans des conditions thermomécaniques simples (cisaillement, température constante ou rampe...). Dans une deuxième étape, les critères et lois obtenus peuvent être employés pour prédire la structuration de la matière dans des conditions plus complexes de mise en œuvre. Cette démarche est illustrée dans le cas des mélanges de polymères immiscibles sur la figure 1.

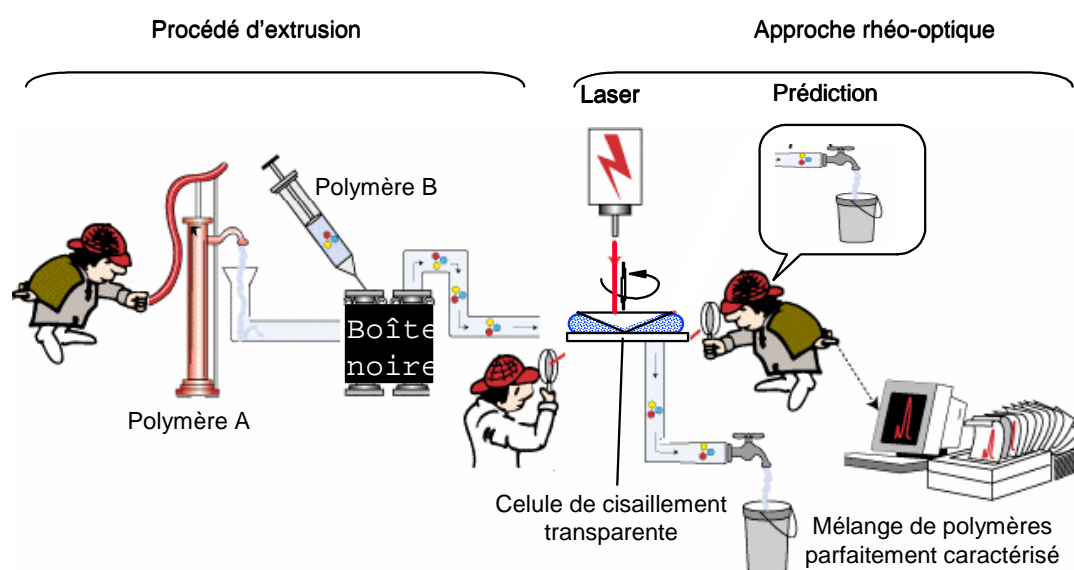


Figure 1 : Illustration extraite de la soutenance de thèse de doctorat de Daniela Rusu (1997) sur les mélanges de polymères, reproduite avec sa permission.

Au cours de ces dernières années, j'ai appliqué cette démarche à deux familles de systèmes polymères :

- les mélanges de polymères immiscibles,
- les suspensions avec un axe important sur les mécanismes de dispersion de charges agglomérées en écoulement.



## 1 Développement d'outils rhéo-optiques

L'étude des mécanismes de structuration de systèmes polymères par des outils rhéo-optiques a nécessité et nécessite toujours pour moi de m'impliquer dans le développement, l'adaptation d'outils par rapport aux matériaux à caractériser et aux informations structurales que nous souhaitons.

Un outil rhéo-optique [Peu 93] est constitué de deux parties : une cellule d'écoulement transparente et une technique d'observation (microscopie optique, diffusion de la lumière...) pour avoir des informations sur l'organisation de la matière. J'ai été amenée à travailler sur les deux parties.

Nous avons la chance au CEMEF d'avoir un bureau d'études et un atelier. Cela rend possible le développement de nombreux dispositifs expérimentaux. Les cellules d'écoulement décrites par la suite et les dispositifs autour sont le fruit d'une étroite collaboration entre les utilisateurs (dont je fais partie), le bureau d'études et l'atelier.

### 1.1 Diffusion de la lumière comme technique d'observation

La microscopie optique est une technique performante quand on observe le détail d'une seule entité (par exemple une inclusion solide ou liquide en suspension dans un autre liquide). Dès qu'il est question d'une morphologie avec beaucoup d'entités, la diffusion de la lumière devient une technique intéressante. Le cliché de diffusion contient une information moyenne sur l'ensemble des entités qui diffusent. Dans le cas où il n'y a pas de diffusion multiple (faible concentration), l'intensité diffusée va correspondre à la somme des intensités diffusées par l'ensemble des entités. Remonter à des informations sur les entités qui diffusent à partir du cliché de diffusion de la lumière implique d'avoir un modèle de diffusion de la lumière valable pour l'entité qui diffuse ou/et son organisation.

Mes travaux en diffusion de la lumière ont été de trois ordres :

- le développement d'un logiciel d'acquisition et d'analyse de clichés de diffusion de la lumière,
- des études ponctuelles de diffusion de la lumière par des objets spécifiques, études expérimentales et théoriques (en collaboration avec Patrick Navard),
- le développement d'une méthode inverse pour déterminer la distribution de tailles d'entités sphériques à partir d'un cliché de diffusion de la lumière (en collaboration avec Patrick Navard).

#### 1.1.1 Logiciel d'acquisition et d'analyse de clichés de diffusion de la lumière

S'il existe maintenant quelques logiciels de diffusion de la lumière pour acquérir et analyser des clichés. Il n'en était rien dans les années 1990-1995. Fort de notre expérience en diffusion de la lumière aux petits angles dans le groupe Physico-Chimie des Polymères, nous avons développé un logiciel permettant d'acquérir de façon automatique et en temps réel des clichés de diffusion de la lumière. Une première version appelée TRAMS a été développée par David Rosati lors de son travail de thèse, encadré par Patrick Navard [Ros 1998]. Nous avons souhaité quelques années plus tard reprendre cette version. Les cartes de numérisation ayant beaucoup évolué, le logiciel a été repensé et de nouvelles fonctions d'analyse ont été implémentées. Le développement de ce logiciel a eu lieu sur deux ans avec l'aide d'un

informaticien extérieur. Ma contribution dans ce travail a été d'encadrer le travail de l'informaticien (expliquer le rôle des différentes fonctions, veiller à ce que les fonctions implémentées répondent bien à notre besoin, les tester et rédiger une aide complète pour les utilisateurs).

La version du logiciel appelée IPAS finalisée en 2002 est toujours la version utilisée au laboratoire lorsque nous faisons de la diffusion de la lumière. Il permet l'acquisition en temps réel, le traitement et l'analyse de profils d'intensité. La figure 2 illustre un essai de diffusion de la lumière et l'extraction d'un profil d'intensité. Les fonctions du logiciel sont décrites dans l'annexe 1.

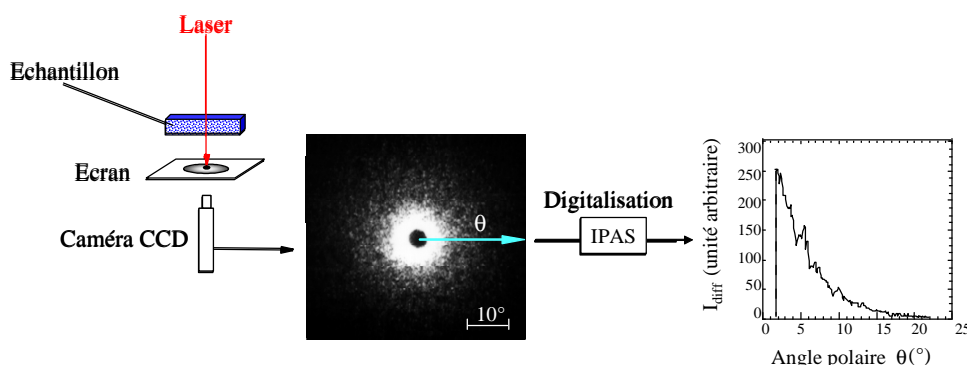


Figure 2 : Illustration d'un essai de diffusion de la lumière avec extraction d'un profil d'intensité en fonction de l'angle polaire à partir du cliché de diffusion à l'aide du logiciel IPAS.

### 1.1.2 Etudes expérimentales et théoriques de diffusion de la lumière par des objets spécifiques

#### 1.1.2.1 Diffusion par des sphères biréfringentes [Big 95]

Nous nous sommes intéressés à la diffusion de la lumière par des gouttes de cristal liquide placées dans une matrice isotrope. Nous avons montré que la diffusion anormale était bien adaptée à ce cas et une comparaison très complète avec des mesures expérimentales a été effectuée.

#### 1.1.2.2 Diffusion par des doublets [Dub 98]

Nous avons étudié la diffusion de la lumière par des doublets (deux sphères accolées). Deux cas ont été étudiés : la diffusion pour un arrangement et une orientation aléatoires des doublets (suspension de ces doublets au repos) et la diffusion par des doublets orientés dans une même direction (suspension soumise à un champ de cisaillement avec alignement des doublets le long de l'axe de vorticité).

### 1.1.3 Détermination d'une distribution de tailles à partir d'un cliché de diffusion de la lumière [Rus 97]

L'information clé pour caractériser la morphologie d'un mélange de polymères est la détermination de la distribution de tailles des gouttes. Nous avons mis au point une technique permettant à partir d'un cliché de diffusion de la lumière de remonter à cette donnée. Cette méthode repose sur la déconvolution d'un cliché de diffusion enregistré aux petits angles à

partir d'un jeu de clichés théoriques calculés à l'aide de la théorie de Mie pour différentes tailles des gouttes. Les hypothèses et le détail de la méthode sont rappelés en annexe 2.

Cette technique a été utilisée avec succès lors du travail de thèse de Daniela Rusu pour étudier l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles en cisaillement [Rus 99].

## 1.2 Cellules d'écoulement : développement d'une géométrie contra-rotative

### 1.2.1 Principe de la géométrie

Le dispositif de rhéo-optique développé pour étudier l'orientation dans les cristaux liquides polymères était constitué d'une géométrie cône-plan en verre, où le taux de cisaillement est assuré par la rotation du cône, et d'un dispositif de microscopie optique en transmission pour observer à travers l'échantillon. Ce dispositif est parfaitement adapté à l'étude d'une structuration globale de l'échantillon et à l'utilisation de la diffusion de la lumière [Peu 93, Nav 96]. Il l'est moins lorsque l'on cherche à observer le comportement d'un objet en suspension dans un fluide soumis au champ de cisaillement. En effet, l'objet a un mouvement de translation et tourne sur lui-même (figure 3.a). Si l'on veut suivre le comportement de cet objet, il faut alors déplacer le microscope. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour l'étude des mélanges de polymères dont les principaux résultats sont décrits par la suite.

Pour pallier la convection de l'objet en suspension, nous avons développé une géométrie contra-rotative. Le principe d'une cellule de cisaillement contra-rotative est de soumettre un fluide à un cisaillement entre deux plans tournant dans des directions opposées (figure 3.b). Si ce fluide contient des objets en suspension, en ajustant les vitesses des deux plans, il est possible de contrôler le taux de cisaillement tout en bloquant le centre de gravité de l'objet dans le repère du laboratoire. La géométrie contra-rotative permet d'observer des objets en cisaillement sur de longues durées sans qu'ils sortent du champ de vision.

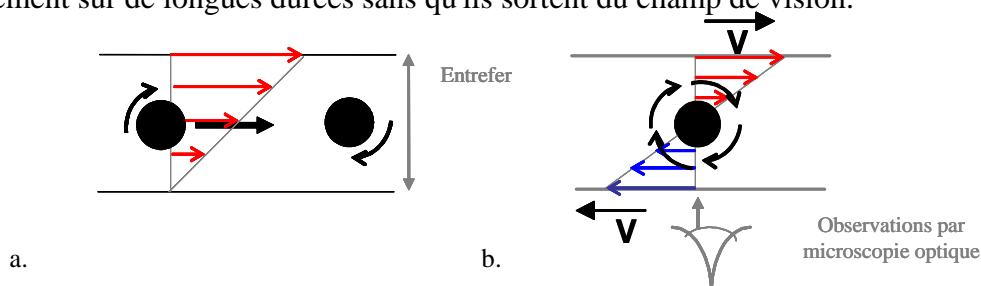


Figure 3 : Géométries de cisaillement : a. géométrie classique, b. géométrie contra-rotative.

Les dispositifs rhéo-optiques développés au laboratoire n'ont cessé d'évoluer depuis leur conception. Une première cellule contra-rotative permettant de faire des observations à température ambiante a vu le jour en 1997 [Sey 99] sous l'impulsion de Patrick Navard. Cette version a été modifiée en 1999 pour intégrer des éléments chauffants et des moteurs plus puissants pour pouvoir travailler sur des fluides très visqueux ( $10^6$  Pa.s) à des températures autour de  $150^\circ\text{C}$  [Ast 01]. Depuis 3 ans, des capteurs de déplacement permettent une mesure instantanée de l'entrefer et du rayon où se trouve la particule par rapport à l'axe de rotation des plateaux. L'ensemble des données thermo-mécaniques (entrefer, rayon, vitesses des plateaux) est acquis. Le taux de cisaillement appliqué est calculé et connu en temps réel. La dernière modification a été d'ajuster une bague autour des deux plateaux pour travailler à fort taux de cisaillement sans avoir éjection de la matière (voir paragraphe 1.2.4).

En parallèle à ce premier équipement rhéo-optique, nous avons aussi développé une deuxième cellule contra-rotative pour travailler sur des fluides peu visqueux dans une gamme de température contrôlée entre 5 et 90°C. Outre les différences de caractéristiques des deux cellules, le concept des deux cellules est différent. Dans le premier cas, le dispositif repose sur le bâti d'un ancien rhéomètre sur lequel on a amené des éléments d'un microscope optique. La deuxième cellule est une cellule de cisaillement compacte qui peut être directement montée sur un microscope optique.

Même si nous utilisons la cellule d'écoulement pour observer des mécanismes de structuration en écoulement et non pour faire des mesures de rhéologie, la détermination de critères et lois caractérisant les mécanismes de structuration implique que ces observations soient réalisées dans des conditions d'écoulement stable et reproductible. Ces conditions ont pour objectif de maîtriser la contrainte de cisaillement appliquée sur l'objet étudié. Cela implique un bon contrôle du taux de cisaillement et de connaître la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement.

### 1.2.2 Vérification de la géométrie d'écoulement :

Outre des contrôles mécaniques de la géométrie (parallélisme des plateaux et coaxialité des axes de rotation des plateaux) et des paramètres entrant dans le taux de cisaillement (entrefer, rayon d'observation, vitesses de rotation), nous employons deux autres mesures pour valider la géométrie de cisaillement et l'écoulement du fluide :

- la mesure de la période de rotation de sphères en suspension dans un fluide newtonien,
- la vitesse de convection d'une sphère. Dans ce cas, un seul plateau est mis en rotation et nous mesurons la vitesse de translation de la sphère.

Dans une géométrie classique de cisaillement (considérons une géométrie plan-plan avec un seul plan qui tourne), une sphère en suspension dans une matrice newtonienne soumise à un cisaillement a deux mouvements :

- un mouvement de translation,
- un mouvement de rotation sur elle-même caractérisé par Jeffery [Jef 22] par sa période de rotation  $T = \frac{4\pi}{\dot{\gamma}}$ , avec T la période de rotation de la sphère et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

Tout écart de la variation de la période de rotation mesurée avec le taux de cisaillement appliqué par rapport à la formule de Jeffery implique de se poser des questions sur les paramètres intervenant dans le taux de cisaillement ou sur un éventuel glissement de la matrice sur les plateaux. Dans ce dernier cas, la comparaison entre la vitesse appliquée sur un plateau et des mesures de vitesse de convection de particules permettent de déterminer s'il y a ou non glissement.

### 1.2.3 Conditions de mesure : effet de la proximité des parois

La proximité des parois (dans notre cas les plateaux en verre de la géométrie contra-rotative) joue un rôle sur le comportement d'un objet en suspension. Un entrefer au moins dix fois supérieur à la taille de l'objet observé est parfois mentionné dans la littérature. J'ai souhaité utiliser les outils de simulation numérique par éléments finis développés au laboratoire pour

clarifier ce point. Ce travail a été effectué avec l'aide de deux collègues numériciens qui sont Jérôme Bikard et Patrice Laure.

Les calculs numériques ont été effectués avec la bibliothèque CIMLIB. Le comportement d'une sphère rigide en suspension dans une matrice newtonienne entre deux plateaux parallèles mus par une vitesse opposée est considéré. Une condition de contact collant est imposée entre la matrice et les parois (plateaux) et entre la matrice et la particule. Aucune condition de vitesse n'est imposée sur la sphère.

Une première série de calculs a considéré le cas où l'on fait varier la taille de la particule mais celle-ci reste localisée au milieu de la géométrie [Bik 06]. Une deuxième série de calculs a été lancée en considérant une taille de sphère constante par rapport à l'entrefer, mais en rapprochant la particule d'une des parois [Zar 07]. Ces calculs permettent de déterminer un critère pour savoir si la particule subit ou non un effet supplémentaire lié à la proximité des parois :

- Si  $r/y \leq 0,2$  (où  $r$  est le rayon de la sphère et  $y$  est la distance entre le centre de l'objet et le plateau le plus proche), la particule est uniquement soumise aux contraintes hydrodynamiques liées à l'écoulement de la matrice,
- Si  $r/y > 0,2$ , la particule subit aussi des contraintes liées à la proximité des parois.

Le rapport  $r/y$  est calculé à partir du rapport des vitesses angulaires des plateaux. Lors des essais, seules les observations vérifiant  $r/y \leq 0,2$  sont considérées comme valides.

#### **1.2.4 Ecoulement continu d'une matrice fortement viscoélastique : développement d'une géométrie confinée [Rou 08]**

L'écoulement continu d'un fluide très visco-élastique est rendu impossible par le développement d'instabilités élastiques, qui conduisent à l'éjection du produit dès les plus faibles taux de cisaillement. Ainsi des mesures de viscosité à taux de cisaillement imposé sont quasi-impossibles sur des solutions de polymères de très fortes masses molaires ou des élastomères non réticulés. Pour palier cette difficulté et pouvoir travailler en rhéo-optique avec des matrices élastomères, nous avons fixé une bague sur le plateau inférieur (un jeu de 50  $\mu\text{m}$  existe entre le plateau supérieur et la bague) pour contraindre la matrice à rester dans l'entrefer pendant l'écoulement.

Nous avons validé l'utilisation de cette géométrie de deux manières :

- en effectuant des mesures de viscosité en régime continu en présence de cette bague et en comparant les valeurs obtenues à des mesures faites dans d'autres conditions. Sur la gamme de taux de cisaillement où les mesures sont possibles (limitée par la gamme de contrainte accessible), les viscosités déterminées en écoulement continu se superposent aux mesures déterminées en régime dynamique,
- en observant l'écoulement dans la géométrie de la cellule rhéo-optique. La bague limite bien l'éjection du produit mais elle n'empêche pas le développement d'instabilités le long de la bague. Dès que l'on s'éloigne de la bande où l'écoulement est instable, en se rapprochant du centre de rotation des plateaux, on retrouve un écoulement laminaire. Nous avons confirmé cette observation par des mesures de période de rotation avec et sans bague sur des billes de verre dans une matrice newtonienne.

## 2 Structuration en écoulement

J'ai appliqué les techniques rhéo-optiques pour étudier et comprendre les évolutions de morphologies de deux systèmes polymères :

- les mélanges de polymères immiscibles sous cisaillement,
- les suspensions de charges agglomérées dans une matrice polymère.

J'ai aussi étudié d'autres types de suspension. Ces systèmes sont présentés dans une dernière partie.

### 2.1 Mélanges de polymères immiscibles sous cisaillement (1992-1997)

Les travaux que j'ai effectués et dirigés entre 1992 et 1997 dans le domaine des mélanges de polymères immiscibles ont concerné cinq points :

- le choix de systèmes modèles,
- les mécanismes de déformation et de rupture de gouttes caractérisées par un nombre capillaire important en régime dilué,
- la relation entre le comportement des gouttes en cisaillement et le comportement rhéologique du mélange en régime concentré,
- l'étude expérimentale du mécanisme de coalescence,
- une étude ponctuelle sur le rôle d'un agent compatibilisant,
- l'étude de mélanges où l'un des constituants est une phase mésomorphe.

#### 2.1.1 Choix des matériaux

Le dispositif rhéo-optique à l'époque ne permettait pas de travailler en température. La première partie du travail sur les mélanges de polymères a été le choix de systèmes modèles avec pour cahier des charges de trouver un binôme de fluides liquides à température ambiante, suffisamment visqueux pour être caractéristiques de polymères fondus, transparents, immiscibles. Notre choix s'est porté sur deux systèmes : un mélange polydiméthylsiloxane / polyisobutylène (PDMS/PIB) et un mélange polydiméthylsiloxane / solution aqueuse d'hydroxypropylcellulose (PDMS/solution d'HPC). Les deux systèmes présentaient l'avantage d'avoir des polymères avec une gamme de viscosité assez large. Ces systèmes ont largement été étudiés, y compris dans d'autres équipes, par la suite.

#### 2.1.2 Préparation des mélanges et contrôle de la morphologie initiale

Les mélanges sont préparés dans un bécher en mélangeant les deux phases. La reproductibilité des mesures faites sur des mélanges de polymères dépend de l'homogénéité de la morphologie initiale du mélange. L'idée originale des travaux que j'ai menés a été d'appliquer un ou plusieurs pré-cisaillements (astuce prise aux cristaux liquides polymères) pour mieux contrôler la morphologie initiale du mélange. Les gammes de taux de cisaillement à appliquer en fonction de la taille des gouttes sont fixées par le diagramme de tailles proposé par Elmendorp. Elmendorp [Elm 86] a été le premier à établir la corrélation entre le mécanisme responsable de l'évolution de la morphologie, la taille initiale et le nombre

capillaire ( $Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R_0}{\gamma_{AB}}$ , avec  $\eta_m$  la viscosité de la matrice,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement,  $R_0$  le rayon de la goutte,  $\gamma_{AB}$  la tension interfaciale). Il a regroupé sur un même graphique le critère de rupture de Taylor [Gra 82] et un critère de coalescence de Chesters [Che 01] (Figure 4). Ce diagramme permet en fonction de la taille des gouttes et des conditions appliquées de définir le comportement d'une goutte.

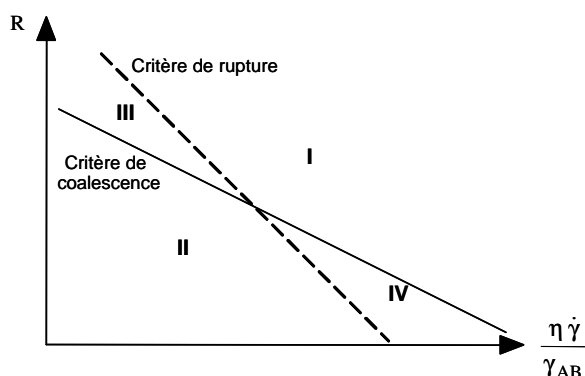


Figure 4 : Diagramme définissant le mécanisme régissant l'évolution de la morphologie du mélange en fonction de la taille des inclusions et du paramètre  $\eta_m \dot{\gamma} / \gamma_{AB}$ . Les critères de rupture et de coalescence définissent quatre zones, une zone I où seul le mécanisme de rupture est possible, une zone II où la morphologie résulte de la coalescence, une zone III où aucune évolution de morphologie n'est attendue et une zone IV où la morphologie finale est déterminée par un équilibre dynamique des deux mécanismes rupture et coalescence. Figure reproduite selon [Elm 86].

Ainsi pour étudier le mécanisme de coalescence, le mélange préparé à la main présentant des grosses gouttes, celui-ci est pré-cisaillé à un très fort taux de cisaillement. Les conditions sont choisies de façon à ce que les gouttes se déforment sous forme de filaments et se rompent de façon majoritaire via le développement d'instabilités (voir paragraphe 2.1.3). Ce mécanisme assure une taille des gouttes finales très petite et surtout homogène. Le mélange est ensuite soumis à un taux de cisaillement très faible ce qui est favorable à la coalescence (voir paragraphe 2.1.5). Pour étudier le mécanisme de dispersion, nous utilisons la morphologie résultant de la coalescence pour partir d'une distribution de taille assez homogène et appliquons un fort taux de cisaillement.

### 2.1.3 Mécanismes de dispersion

Les mécanismes de dispersion ont été étudiés à l'aide de deux techniques :

- la microscopie optique pour étudier le comportement d'une goutte en écoulement,
- la diffusion de la lumière pour suivre l'évolution de la morphologie de mélanges faiblement concentrés.

#### 2.1.3.1 Etude par microscopie optique en régime dilué [Tsa 98]

Différents travaux décrivant le comportement d'une goutte à faible nombre capillaire et pour un nombre capillaire critique, j'ai choisi d'étudier le comportement d'une goutte soumise à un fort nombre capillaire. Lorsque le nombre capillaire est supérieur au nombre capillaire critique, il y a déformation instationnaire de la goutte. La goutte se déforme de plus en plus jusqu'à prendre la forme d'un filament. Puis au bout d'un certain temps d'écoulement, on

observe la rupture du filament. La figure 5 montre une séquence complète de déformation et de rupture d'une goutte à fort nombre capillaire.

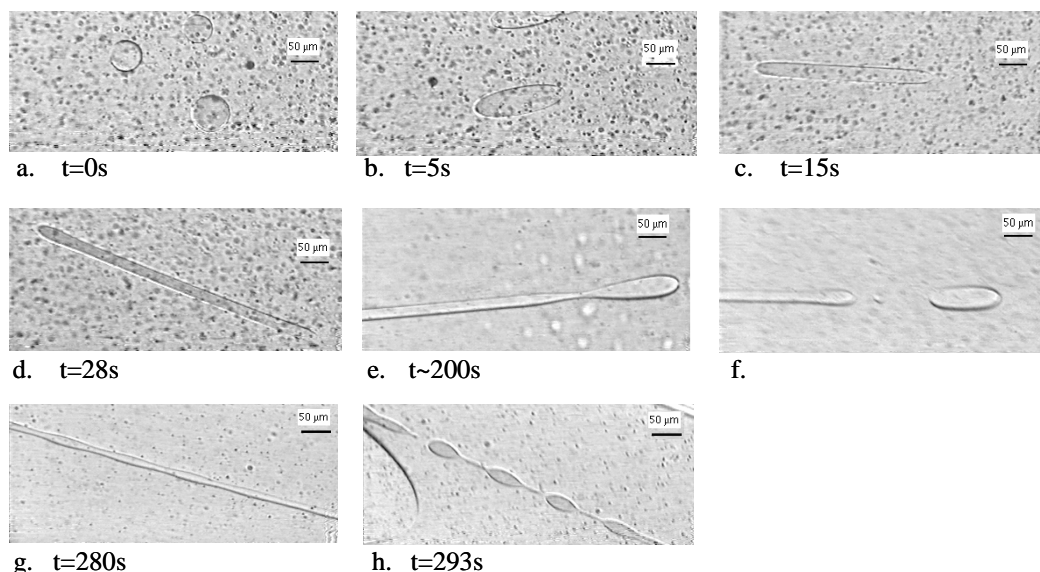


Figure 5 : Déformation instationnaire d'une goutte de solution aqueuse d'HPC dans une matrice PDMS soumise à un taux de cisaillement constant<sup>1</sup>. Les photos a. à d. montrent l'étape de déformation, e. et f. le mécanisme de pincement des extrémités, g. et h. la fragmentation du filament suite au développement d'instabilités capillaires. Photos extraites de [Tsa 95].

L'étude de l'ensemble du processus pour différentes tailles de gouttes et différents taux de cisaillement a permis d'avoir des informations sur le déroulement des différents événements. Nous avons ainsi montré que :

- lorsque  $\frac{Ca}{Ca_{crit}} > 2,5$  et  $\gamma > 20$ , la déformation de la goutte suit une déformation affine,
- le premier mécanisme de rupture se produit aux extrémités par pincement du filament (mécanisme dit de end pinching),
- le principal mécanisme conduisant à la rupture de longs filaments en milieu isolé est le développement d'instabilités capillaires. Ces instabilités ne se développent que lorsque le diamètre du filament atteint une valeur critique  $d_{crit rupture}$ ,
- les gouttes qui résultent de la rupture d'un filament en écoulement via le mécanismes des instabilités de Rayleigh ont toutes la même taille et ne peuvent pas se rompre à nouveau (taille après rupture inférieure à la taille critique). Ces gouttes caractérisées par un nombre capillaire inférieur au nombre capillaire critique atteignent donc une forme stationnaire après la rupture du filament.

### 2.1.3.2 Etude par diffusion de la lumière [Rus 97]

Dès que l'on augmente la concentration (même à 1% de concentration en volume), il est difficile de suivre le comportement des gouttes par microscopie optique. La diffusion de la lumière est intéressante pour suivre le comportement des gouttes en moyenne. Chaque morphologie correspond à un cliché bien caractéristique. Les principaux clichés obtenus pour



les différentes morphologies types et les informations pouvant être tirées du cliché de diffusion sur la morphologie sont rappelés sur la figure 6.

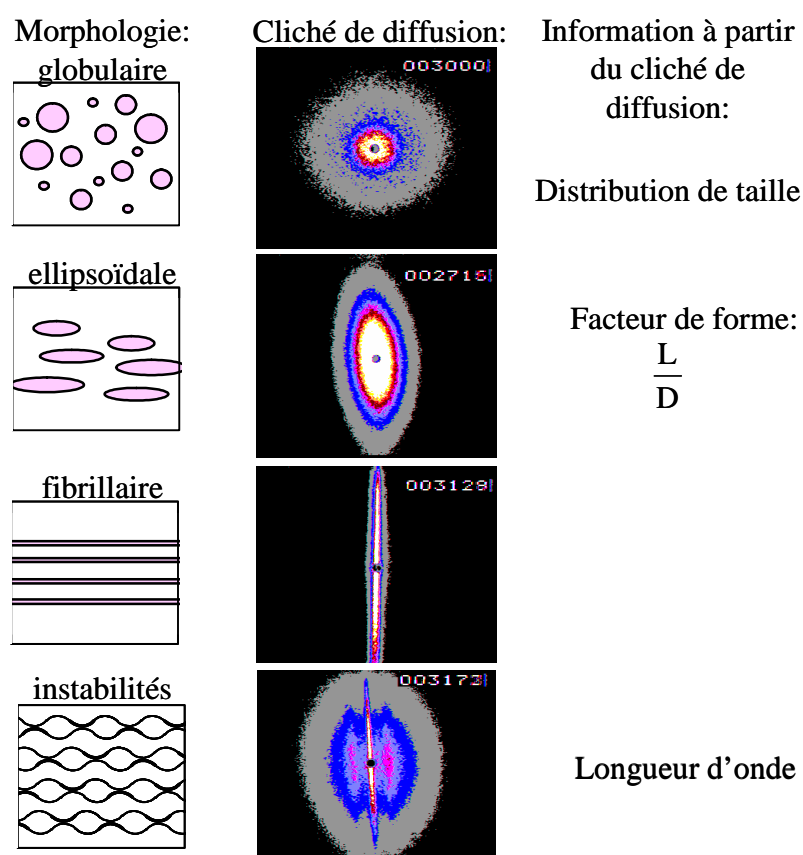


Figure 6 : Principaux clichés de diffusion, représentés sous forme d'iso-intensités, correspondant à des morphologies types et informations pouvant être déduites des clichés de diffusion. Figure extraite de [Rus 97].

La diffusion de la lumière permet de suivre le déroulement des différents événements et de déterminer le moment exact où ceux-ci se produisent. En l'absence de diffusion multiple, des informations quantitatives sur les différentes structures peuvent être obtenues (distribution de tailles pour une morphologie globulaire, déformation des gouttes en écoulement, longueur d'onde des instabilités capillaires se développant sur une morphologie fibrillaire).

La forme du cliché en régime établi permet aussi de déterminer si les gouttes en régime établi ont une forme stationnaire (résultant soit de la coalescence soit de la rupture) ou résultent d'un équilibre dynamique entre ces deux mécanismes. Dans le cas d'une forme stationnaire, les gouttes ont une forme ellipsoïdale résultant en un cliché ellipsoïdal (Figure 7, cas B1 et B2 correspondant aux plus faibles taux de cisaillement). Dans le cas d'un équilibre dynamique, le cliché obtenu présente une forme de losange (Figure 7 cliché B3). Nous avons attribué ce cliché à la présence de deux populations de gouttes : des petites gouttes faiblement déformées présentant un cliché ellipsoïdal et des plus grandes en train de se rompre présentant un cliché plus déformé. Le changement de cliché avec le taux de cisaillement coïncide bien avec le taux de cisaillement d'intersection entre le critère de rupture (modèle de Taylor) et le critère de coalescence (modèle de Chesters) (voir Figure 4).

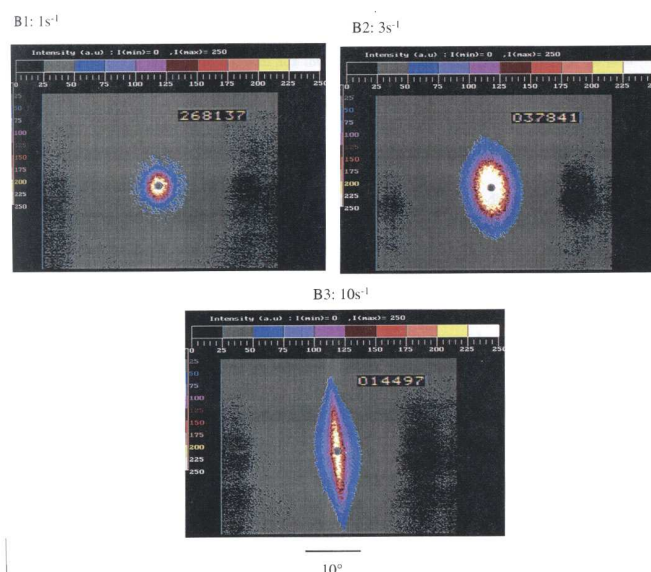


Figure 7 : Clichés de diffusion de la lumière correspondant aux morphologies en cisaillement en régime établi du mélange PIB/PDMS pour différents taux de cisaillement. Figure extraite de [Rus 97].

## 2.1.4 Relation entre la morphologie et le comportement rhéologique [Tsa 95]

Pour montrer la corrélation entre la morphologie et le comportement rhéologique, nous avons effectué en parallèle des mesures en transitoire de la contrainte de cisaillement et de la première différence de contraintes normales et des observations rhéo-optiques à taux de cisaillement constant.

Pour représenter les courbes obtenues à différents taux de cisaillement, les contraintes de cisaillement et premières différences de contraintes normales sont normalisées par leur valeur en régime établi et tracées en fonction de la quantité de déformation. La comparaison des courbes rhéologiques et du comportement des gouttes a permis de montrer que les transitoires sont contrôlés par l'évolution de la morphologie des gouttes de grandes tailles. Les petites gouttes de diamètre inférieur au diamètre critique ( $Ca > Ca_{crit}$ ) ne jouent pas de rôle sur le transitoire (état stationnaire atteint au bout de 20-30 unités de déformation). Seules les gouttes dont le diamètre est supérieur au diamètre critique sont à l'origine du transitoire. Assez rapidement, les gouttes se déforment en filament ce qui explique la décroissance de la contrainte de cisaillement. Un minimum de contrainte est atteint au bout de 40-60 unités de déformation, puis la contrainte augmente progressivement jusqu'à atteindre un état stationnaire. Le passage par un minimum est lié au fait que la déformation des gouttes induit une diminution de la contrainte de cisaillement, mais une rupture implique une augmentation de la section des gouttes et donc une augmentation de la contrainte de cisaillement. Le minimum coïncide avec la quantité de déformation à laquelle les premières ruptures se produisent aux extrémités. La quantité de déformation nécessaire pour atteindre un état stationnaire est assez longue. Elle est pilotée par le temps de rupture des filaments via le développement d'instabilités capillaires. La figure 8 schématise l'évolution de la morphologie en vis-à-vis du comportement rhéologique en transitoire.

Les courbes de première différence de contraintes normales présentent en comparaison un maximum autour des mêmes quantités de déformation que la contrainte de cisaillement. Nous avons attribué le minimum en contrainte de cisaillement et maximum en première différence de contraintes normales au même phénomène. La résistance des gouttes à la déformation due

à la tension interfaciale explique l'augmentation de la première différence de contrainte normale.

L'intégration de la déformation affine d'un filament dans le modèle de Doi et Ohta [Doi 91] a permis depuis ces mesures de décrire l'augmentation de la première différence de contrainte normale et la chute initiale de la contrainte de cisaillement [Vin 98].

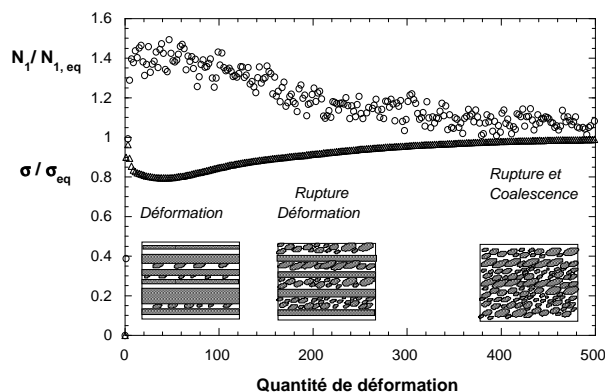


Figure 8 : Correspondance entre l'évolution de la contrainte de cisaillement et de la première différence de contrainte normale, normalisées par leur valeur en régime établi, et l'évolution de la morphologie d'un mélange PDMS/solution aqueuse d'HPC sous l'action d'un taux de cisaillement constant. Figure extraite de [Tsa 95].

### 2.1.5 Mécanisme de coalescence [Rus 99]

D'après le diagramme de tailles d'Elmendorp (Figure 4, l'évolution de la morphologie à faible taux de cisaillement est uniquement due au mécanisme de coalescence. Nous sommes partis de ce principe pour mesurer des cinétiques de coalescence.

La diffusion de la lumière et la technique de déconvolution (paragraphe 1.1.3) ont été appliquées pour mesurer l'évolution de la distribution de tailles des gouttes sous l'action de la coalescence. D'un point de vue pratique, l'écoulement est arrêté quelques secondes pour enregistrer le cliché de diffusion de la lumière correspondant à des gouttes sphériques puis redémarré pour poursuivre la coalescence. L'effet de différents paramètres a été étudiée (taux de cisaillement appliqué, taille initiale, concentration du mélange, inversion des deux phases). La figure 9 montre l'effet du taux de cisaillement sur la cinétique de coalescence.

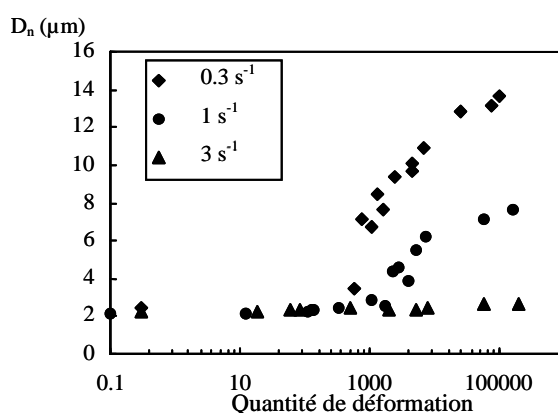


Figure 9 : Evolution de la taille moyenne des gouttes par coalescence en fonction de la quantité de déformation dans le cas du mélange 1% PDMS/PIB. Les trois taux de cisaillement ont été appliqués sur une même morphologie initiale. Figure extraite de [Rus 01].

Ces conditions d'écoulement et de taille initiale ont permis les premières mesures de cinétiques de coalescence. Les résultats trouvés montrent que la cinétique de coalescence dépend du taux de cisaillement appliqué. La quantité de déformation est le paramètre clé du mécanisme de coalescence et la cinétique dépend du carré de la concentration dans la gamme de 1 à 10%. La dépendance de la taille finale des gouttes avec le taux de cisaillement est caractéristique d'un modèle de coalescence avec des interfaces partiellement mobiles (modèle de Chesters).

### **2.1.6 Rôle d'un agent compatibilisant**

Une étude ponctuelle concernant l'influence de l'ajout d'un copolymère à blocs (copolymère tribloc synthétisé en Roumanie dans l'équipe de Valéry Harabagiu et Bogdan Simionescu) sur le mécanisme de coalescence et sur la valeur de la tension interfaciale a été réalisée sur le système PIB/PDMS par Kai Sondergaard lors de son séjour sabbatique dans nos locaux. Les résultats ont montré qu'une partie du copolymère migre à l'interface, empêchant la coalescence entre les gouttes et réduisant la tension interfaciale entre les deux phases du mélange.

### **2.1.7 Mélanges avec une phase cristal liquide polymère**

Venant du domaine des cristaux liquides polymères, il était naturel d'étudier le comportement de mélanges où une des deux phases est un cristal liquide polymère. Par ailleurs, différents auteurs rapportaient une viscosité de mélange inférieure à la viscosité des deux phases d'un mélange avec une phase cristal liquide polymère. Pour ce faire, nous avons utilisé des solutions aqueuses d'HPC pour son caractère mésomorphe à forte concentration. Nous avons ainsi pu comparer le comportement de mélanges où les deux phases sont isotropes et de mélanges avec une phase mésomorphe et étudier l'effet éventuel de la mésophase sur le comportement du mélange.

#### **2.1.7.1 Mécanismes de dispersion [Tsa 96]**

Des observations sur des gouttes en régimes dilué et concentré ont été effectuées en se plaçant, comme pour le mélange de polymères isotropes, dans le cas de gouttes caractérisées par un nombre capillaire important. Nous avons observé les mêmes mécanismes de déformation et de rupture.

Les mêmes mécanismes de relaxation d'une goutte sont observés même s'il y a développement d'une texture liée à la phase cristal liquide. Nous avons observé qu'une texture de bandes se forme dans le filament après arrêt de l'écoulement. Cette texture est une texture transitoire observée lors de la relaxation d'un cristal liquide polymère (si l'écoulement est suffisamment élevé pour induire une orientation dans la mésophase) [Ern 89]. Cette texture implique une configuration en zig-zag du directeur. La présence de la texture de bandes n'empêche pas le développement d'instabilités de Rayleigh qui conduit à la rupture du filament (voir Figure 10). Les gouttes résultant de la rupture du filament par ce mécanisme (gouttes principales ou satellites) présentent une texture bipolaire avec les pôles orientés selon l'axe du filament (direction d'écoulement). Cette organisation bipolaire est identique à celle observée dans des gouttes de petites molécules de cristal liquide. L'évolution de la texture de bandes vers une texture bipolaire s'explique par l'évolution de la morphologie.

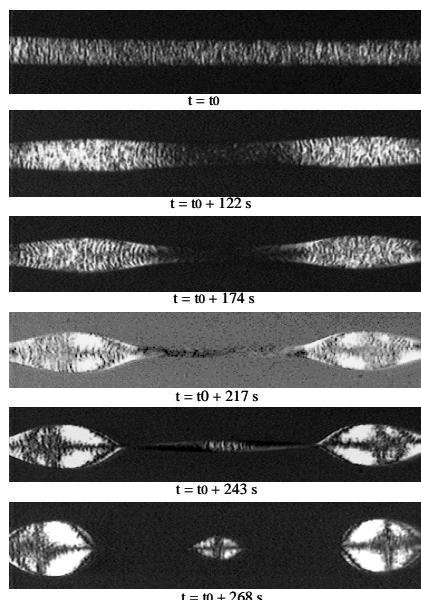


Figure 10 : Relaxation d'un filament d'HPC50% dans une matrice PDMS via le développement d'instabilités de Rayleigh. Observations réalisées entre analyseur et polariseur croisés. Figure extraite de [Tsa 95].

### 2.1.7.2 Détermination de la tension interfaciale [Rus 01]

La détermination de la tension interfaciale de ces systèmes est délicate car ces produits ne présentent pas de plateau en viscosité à faible taux de cisaillement. Il faut donc trouver un moyen pour déterminer le taux de cisaillement correspondant à ce qui passe dans le filament pendant la relaxation. Nous avons utilisé deux méthodes :

- la présence de la texture de bandes dans les maxima permet d'estimer le taux de cisaillement vu par le cristal liquide polymère pendant le relaxation du filament, de déterminer la viscosité du fluide à ce taux de cisaillement et donc la tension interfaciale,
- la présence de la texture de bandes dans l'ensemble du filament et la mesure de la viscosité du cristal liquide polymère présentant une texture de bandes permet de déterminer la tension interfaciale. Bien que la texture de bandes soit transitoire, il est possible en travaillant à très faible taux de cisaillement de conserver la texture pendant un temps suffisant pour déterminer une viscosité. Au bout d'un certain temps, l'écoulement détruit l'orientation initiale du directeur (configuration en zig-zag) et un régime stationnaire correspondant à un état moins ordonné caractéristique d'un faible taux de cisaillement (texture en polydomaines) est atteint. La viscosité d'un cristal liquide polymère présentant une texture de bandes est inférieure à celle du polymère présentant une texture en polydomaines [Tsa 97].

Nous n'avons pas trouvé d'écart sur la tension interfaciale lorsqu'une phase est un cristal liquide polymère [Rus 01] par rapport à un polymère isotrope.

### 2.1.7.3 Comportement rhéologique [Tsa 95, Rus 01]

Des mesures de rhéologie ont aussi été réalisées en mode transitoire. Globalement, le même comportement est observé que pour le mélange isotrope. Les quantités de déformation pour atteindre un régime établi sont plus importantes que pour le mélange avec les deux phases

isotropes. Ce résultat est lié au temps de rupture plus long des filaments constitués par une phase cristal liquide qui s'explique par la différence de variation de la viscosité avec le taux de cisaillement des deux phases.

Certains auteurs rapportaient dans le cas d'une morphologie fibrillaire avec un polymère mésomorphe une viscosité du mélange plus faible que celles des constituants. Dans le mélange étudié, ce comportement n'a pas été observé. La valeur du minimum de viscosité, correspondant à une morphologie fibrillaire, se situe dans la fourchette des viscosités des deux phases constituant le mélange.

Un modèle de couches [Hei 64] a été utilisé pour estimer la contrainte au minimum du mélange  $\eta_m$  en considérant qu'au minimum la morphologie est constituée de filaments et de petites gouttes faiblement déformées. La texture fibrillaire peut être approximée comme des couches imparfaites intercalées avec des couches constituées par une émulsion de gouttes faiblement déformées dans la matrice PDMS. Les couches constituées par les filaments et les phases émulsion ayant une viscosité différente, le taux de cisaillement dans chaque couche est différent et différent du taux de cisaillement appliqué globalement au mélange  $\dot{\gamma}_{global}$ . Le comportement pseudo-plastique des deux constituants a été pris en compte lors du calcul des taux de cisaillement dans chaque couche. La viscosité de l'émulsion a été estimée en utilisant le modèle d'émulsion, modèle de Choi et Schowalter [Cho 75].

Le modèle de couches donne une bonne estimation des minima de viscosités expérimentaux. Néanmoins, la viscosité estimée par le modèle de couches est inférieure à la viscosité mesurée expérimentalement au minimum. L'infériorité des valeurs estimées à l'aide du modèle de couches vient du fait que notre morphologie est fibrillaire et non lamellaire. Cette estimation montre aussi que la différence de comportement (en termes de minima de contraintes de cisaillement (ou de viscosité) plus marqués) avec le taux de cisaillement appliqué dans le cas des mélanges où la phase minoritaire est un polymère mésomorphe provient uniquement du caractère pseudo-plastique plus important de cette phase par rapport à un polymère isotrope.

Par ailleurs, même dans le cas où la morphologie est fibrillaire, la valeur du minimum de viscosité se situe dans la fourchette des viscosités des deux phases constituant le mélange.

Les travaux que j'ai dirigés sur le comportement d'un mélange avec une phase mésomorphe minoritaire en comparaison d'un mélange isotrope n'ont pas permis de mettre en évidence un effet du caractère cristal liquide polymère sur le comportement du mélange, tant en termes d'évolution de la morphologie du mélange ou de comportement rhéologique. Les différences de comportement observées ont été expliquées par le comportement rhéologique différent des deux phases.

### 2.1.8 Bilan sur l'étude des mélanges de polymères immiscibles

Les travaux que j'ai dirigés sur les mélanges de polymères immiscibles ont permis d'apporter des informations sur les mécanismes élémentaires de structuration dans ces systèmes. Le choix de matériaux modèles a été un point important. Le système PIB/PDMS a par la suite été utilisé par d'autres équipes. L'originalité des travaux menés a résidé dans la mise au point de protocoles de cisaillement précis pour obtenir une morphologie bien définie et ainsi permettre pour la première fois l'étude du mécanisme de coalescence. L'étude en parallèle par rhéologie et rhéologie d'un mélange de polymères caractérisé par un nombre capillaire

important a constitué une première évidence du fait que le comportement rhéologique des mélanges est contrôlé par l'évolution de la morphologie. L'étude d'un mélange avec une phase cristal liquide polymère a montré que le comportement du mélange n'était pas influencé par le caractère cristal liquide. Seul le comportement rhéologique de la phase intervient.

## 2.2 Dispersion de charges agglomérées (1998 à maintenant)

L'ajout d'une charge dans une matrice polymère est une opération courante dans l'industrie. La charge peut être ajoutée pour différentes raisons : diminuer le coût du produit, conférer des propriétés au produit final (propriétés diélectriques, renfort de la matrice...). La charge ajoutée dépend de l'application visée. Dans le cas des pneumatiques, le noir de carbone ou la silice sont ajoutés à la matrice élastomère pour la renforcer.

Pour avoir une action renforçante, la quantité d'interface et les interactions entre la matrice et la charge doivent être maximales. La taille optimale est à l'échelle du nanomètre. Pour des questions de quantité de charge à incorporer (50 p.c.e. de charge soit 50 parts de charge pour 100 parts d'élastomère) et de santé des agents (poussiérage lors du transport de charges nanométriques), les charges comme le noir de carbone ou la silice ne sont pas introduites sous forme nanométrique mais sous forme de granulés ou micropertes (plusieurs centaines de microns). Ces charges agglomérées ont une organisation à différentes échelles (figure 11). Les charges agglomérées sont constituées d'agrégats qui eux-mêmes sont formés par des particules élémentaires. En fonction de la taille de la charge agglomérée, celle-ci peut être composée d'amas d'agrégats qui constituent une échelle intermédiaire.

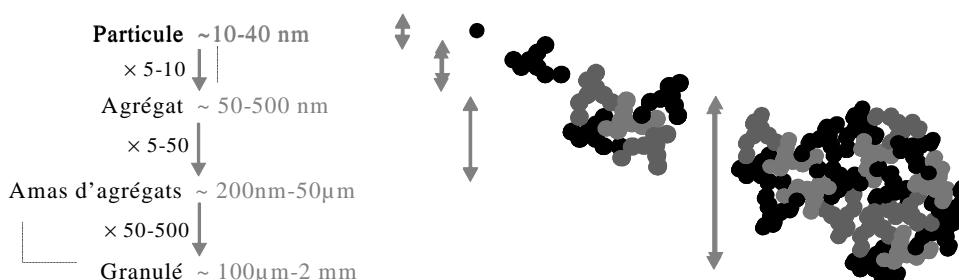


Figure 11 : Représentation schématique des différentes échelles dans une charge agglomérée. Figure extraite de [Col 04].

La charge et la matrice sont mélangées dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse. L'objectif du mélangeage est non seulement de distribuer spatialement la charge dans la matrice mais aussi de la disperser c'est-à-dire réduire sa taille jusqu'à la taille optimale pour un bon renfort, soit la plus petite possible dans ce cas l'agrégat. Tout défaut de dispersion ou de distribution dans le matériau a des répercussions négatives sur les propriétés finales du matériau. En particulier, la présence d'agglomérats en fin de mélangeage est à l'origine de défauts (déchirure, usure plus rapide du pneumatique).

Si l'opération de mélangeage d'une charge et d'une matrice est une opération classique dans l'industrie, les mécanismes élémentaires à l'origine de la dispersion de la charge sont loin d'être compris. L'approche utilisée dans le domaine des caoutchoucs pour caractériser la dispersion est de mélanger en mélangeur interne les constituants et d'étudier l'effet de différents paramètres sur la cinétique de dispersion (via les données du mélangeage : temps de mélange, évolution du couple ou de l'énergie spécifique), l'état de dispersion de la charge par observation directe ou mesures indirectes via l'effet Payne. Cette approche apporte un certain nombre de réponses mais ne permet pas d'avancer dans la compréhension des mécanismes.

L'observation directe des mécanismes à l'aide des techniques rhéo-optiques peut permettre d'avoir un autre regard sur les mécanismes élémentaires de dispersion. C'est cette approche que j'ai choisie pour appréhender la question de la dispersion. Une meilleure connaissance des mécanismes et des paramètres clés pourrait permettre d'optimiser l'étape (dispersion plus rapide) ou d'empêcher la présence d'agglomérats résiduels.

L'originalité des travaux de recherche que je dirige sur ce thème ces dernières années réside :

- dans l'observation directe des mécanismes in-situ pendant l'écoulement,
- le fait d'étudier ces mécanismes sur des matériaux industriels. Les systèmes étudiés sont des systèmes modèles au sens où la formulation industrielle est réduite à sa plus simple expression soit la charge et la matrice. Mais les études sont menées sur des matériaux industriels utilisés dans la formulation des pneumatiques pour les bandes de roulement en véhicule touristique.

Ces travaux s'articulent autour de:

- l'étude de l'infiltration de charges agglomérées par la matrice,
- la connaissance de l'écoulement et des contraintes autour de la charge,
- la détermination des mécanismes de dispersion en régime dilué,
- l'étude des mécanismes de dispersion en milieu concentré,
- l'application des lois et critères de dispersion pour prédire la dispersion d'une charge en mélangeur interne.

## 2.2.1 Cinétiques d'infiltrations

La charge étant agglomérée, celle-ci est poreuse et il peut y avoir pénétration de la matrice au sein de la charge. Lorsque la charge est infiltrée, cela modifie la cohésion de la charge et les chemins de transmission des contraintes, ce qui joue sur les mécanismes de dispersion.

### 2.2.1.1 Processus d'infiltration [Ast 04]

La silice permet le suivi et la mesure de cinétiques d'infiltration. La silice présente l'avantage d'apparaître comme noire en microscopie optique en mode transmission lorsqu'elle contient de l'air et de devenir transparente lorsqu'elle est infiltrée par un fluide. Il est donc possible de mesurer des cinétiques d'infiltration de la matrice dans ces objets en suivant l'avancée du front de matière dans la silice. Les forces capillaires constituent le moteur de l'infiltration alors que la viscosité joue le rôle de frein. Bohin et al. [Boh 94] ont développé un modèle décrivant l'infiltration d'un fluide newtonien dans un agglomérat sphérique composé de sphères de taille uniforme. Ce modèle prédit que :

- le temps total d'infiltration,  $t_{\text{infiltration}}$ , s'exprime en fonction des paramètres intrinsèques de la matrice et de la charge :
- $$t_{\text{infiltration}} = \frac{150 \eta R_0^2 (1 - \varepsilon)}{36 D_p \varepsilon^2 \gamma_{lv} \cos \theta}$$

avec  $R_0$  la taille de l'agglomérat,  $\eta$  la viscosité de la matrice,  $D_p$  le diamètre des particules qui forment l'agglomérat (les agrégats),  $\gamma_{lv}$  la tension de surface du fluide et  $\theta$  l'angle de contact,  $\varepsilon$  la porosité de l'agglomérat,



- et que la cinétique d'infiltration tracée avec une fonction complexe du rayon non infiltré versus le temps donne une droite dont la pente est l'inverse du temps total

$$\text{d'infiltration } t_{\text{infiltration}} : \quad F(X) = -3X + 2X^{\frac{3}{2}} + 1 = \frac{t}{t_{\text{infiltration}}}$$

$$\text{avec } X = \left( \frac{R}{R_0} \right)^2.$$

Il est intéressant de noter que malgré la complexité des systèmes étudiés (géométrie de l'agglomérat beaucoup plus complexe que dans le modèle et un fluide viscoélastique), les cinétiques d'infiltration suivent globalement cette loi. Les cinétiques d'infiltration donnent bien une loi linéaire en utilisant la fonction proposée par Bohin avec un temps d'infiltration proportionnel à  $R_0^2$ . Néanmoins, pour les systèmes étudiés, le temps d'infiltration total ne permet pas de remonter à un angle de contact ( $\cos \theta < 0$ ). Ceci est dû au fait que les fluides utilisés ont toujours une certaine distribution de masses molaires or l'infiltration conduit au fractionnement des chaînes polymères en fonction de la masse molaire. La viscosité mesurée en rhéologie représente le comportement de l'ensemble des chaînes or nous ne savons pas quelle viscosité considérer par rapport aux fractions de chaînes qui infiltrent la charge.

### 2.2.1.2 Existence d'un temps de latence avant l'infiltration [Ast 01]

Les mesures rapportées dans la littérature décrivaient uniquement les cinétiques d'infiltration. Or expérimentalement, nous avons mis en évidence qu'il existe un temps de latence pendant lequel il ne se passe rien, avant l'étape d'infiltration à proprement parler. Ce temps est présent pour toutes les matrices mais n'avait jamais été décrit dans la littérature. Afin de comprendre l'origine physique de ce temps de latence, des mesures expérimentales d'infiltration ont été effectuées avec différentes matrices en jouant sur la température, les masses molaires. Les résultats tendent à montrer que le temps de latence et la cinétique d'infiltration ne sont pas dirigés par les mêmes phénomènes physiques:

- le temps de latence est dominé par la diffusion des petites chaînes,
- le temps d'infiltration total est contrôlé par la pénétration des chaînes les plus longues, l'infiltration étant impulsée par la pression capillaire et freinée par la viscosité ou la taille des chaînes.

Nous avons travaillé avec Stanislav Pathlazan (Université de Moscou) sur l'interprétation des résultats et à la proposition d'un modèle basé sur la diffusion des chaînes pour expliquer le temps de latence. Si l'ensemble des résultats est bien décrit par le modèle, la proportionnalité du temps de latence avec la taille de l'agglomérat de silice au carré n'est pas expliquée par ce modèle [Pat 04].

### 2.2.1.3 Effet des paramètres intrinsèques de la silice : la porosité [Rou 08]

Des cinétiques ont été effectuées sur deux silices amorphes de précipitation (référéncées Z1115MP et Z1165MP chez Rhodia). Ces deux silices se différencient principalement par la taille des particules élémentaires donc leur surface spécifique et donc par la taille des pores. D'après ce dernier paramètre, nous nous attendions à mesurer des cinétiques d'infiltration plus rapides dans la Z1115MP que dans la Z1165MP. Or des mesures dans deux types de matrices (un PDMS faiblement visqueux et un copolymère styrène-butadiène très fortement

visqueux) indiquent le contraire. Des mesures sur des capillaires dont on fait varier la section montrent que le temps d'avancement du front de matière dans un capillaire est fortement allongé au passage d'une expansion, alors qu'une contraction ne semble pas avoir d'effet [You 04]. Nous avons utilisé cette idée pour interpréter les cinétiques d'infiltration en fonction d'une tortuosité des pores. Ainsi une plus grande tortuosité des pores sur la base des paramètres intrinsèques de chaque silice pourrait justifier cette inversion d'ordre dans les cinétiques. Cette interprétation montre la complexité du système vis-à-vis du modèle proposé par Bohin.

#### 2.2.1.4 Effet des paramètres intrinsèques de la silice : le greffage de la silice par un agent de recouvrement [Rou 08]

De par la mauvaise affinité entre la silice et l'élastomère, un agent de couplage est systématiquement rajouté dans la formulation. L'agent de couplage a des fonctions pour réagir avec la silice d'un côté et l'élastomère de l'autre côté. Cet agent est habituellement ajouté pendant le mélangeage. Les températures de mélange sont choisies pour que seule la réaction de l'agent de couplage avec la silice ait lieu pendant le mélangeage. La réaction avec l'élastomère a lieu pendant l'étape de réticulation. Le rôle de l'agent de couplage est clair. Il permet de créer des liaisons charge/matrice et semble aider à la dispersion en diminuant les liaisons hydrogènes dans la silice. Les deux réactions étant a priori dissociées dans le procédé, nous avons utilisé un agent de recouvrement (n-octyl-triéthoxysilane) qui ne réagit qu'avec la silice pour traiter les silices. L'occupation des groupements silanols par le silane empêchant les liaisons hydrogènes, le traitement de la silice avec un agent de recouvrement doit aider à la dispersion. Le traitement a été effectué en mode solvant.

Des cinétiques d'infiltration ont été déterminées sur les silices brutes et greffées. Ces mesures représentées par le temps d'infiltration normalisé par le rayon de l'agglomérat au carré en fonction de la taille de l'agglomérat montre un effet du greffage sur l'infiltration différent en fonction de la taille de l'agglomérat (Figure 12). Il semble ne pas y avoir d'effet du traitement si l'agglomérat a un rayon supérieur à 40 microns. Par contre, le greffage accélère beaucoup l'infiltration pour les petites tailles.

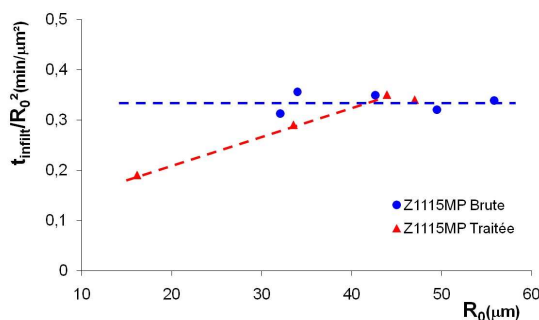


Figure 12 : Temps d'infiltration, déterminé à partir des cinétiques d'infiltration du SBR dans la silice tracées selon le modèle de Bohin, normalisé par le rayon de l'agglomérat au carré représenté en fonction du rayon de l'agglomérat. Figure extraite de [Rou 08].

Ces résultats soulèvent la question d'un greffage homogène à coeur pour les agglomérats de petite taille et un greffage limité aux couches extérieures pour les agglomérats de grande taille. L'hypothèse derrière pourrait être une accessibilité des pores plus difficile de par leur

tortuosité lorsque la taille de l'agglomérat augmente. Cette inhomogénéité du greffage est rediscutée lors des essais de dispersion (paragraphe 2.2.3.2.3).

### **2.2.1.5 Effet des paramètres extérieurs [Col 04]**

Nous avons aussi étudié l'effet de paramètres extérieurs (pression et cisaillement) sur ces temps caractéristiques d'infiltration. Si la pression accélère l'infiltration quelle que soit la matrice, l'effet du cisaillement dépend du comportement rhéologique du fluide. Dans le cas d'un fluide newtonien, le cisaillement n'a pas d'effet sur la cinétique d'infiltration. Dans le cas d'une matrice viscoélastique, l'application d'un taux de cisaillement accélère l'infiltration. Les simulations numériques permettent d'expliquer ce phénomène. Dans le cas d'un fluide newtonien, une sphère est alternativement soumise à de la traction et de la compression dans les mêmes proportions, alors que dans un fluide viscoélastique les contraintes normales de compression deviennent dominantes par rapport à celles de traction. La compression joue le rôle d'une pression extérieure et accélère l'infiltration (voir la figure 13).

## **2.2.2 Connaissance de l'écoulement autour de la charge**

La charge est en suspension dans une matrice en écoulement. Il y a dispersion de la charge lorsque les contraintes hydrodynamiques dépassent la contrainte de cohésion de la charge. Les observations rhéo-optiques permettent de déterminer le taux de cisaillement ou la contrainte macroscopique exercée par la matrice en écoulement lorsque le mécanisme a lieu. La connaissance de cette contrainte implique de bien maîtriser le taux de cisaillement appliqué (paragraphe 1.2) et de connaître le comportement rhéologique de la matrice en cisaillement continu. Par ailleurs, la contrainte de cisaillement macroscopique est différente des contraintes subies localement par la charge. Nous avons utilisé la simulation numérique (paragraphe 1.2.3) pour déterminer la distribution de contraintes autour de la particule et étudier le rôle de deux paramètres :

- le caractère viscoélastique de la matrice (présenté à la suite),
- le passage d'une particule à proximité d'une autre (présenté lors de l'étude des mécanismes de dispersion en milieu concentré).

La géométrie d'écoulement est une particule sphérique en suspension dans une matrice infinie soumise à un taux de cisaillement constant.

### *Etude numérique de l'écoulement autour d'une particule : effet du caractère viscoélastique de la matrice [Lau 08]*

Une première étude avait été réalisée en imposant en condition aux limites un couple nul sur la particule pour déterminer sa période de rotation [Ast 03]. Nous avons souhaité refaire ce calcul avec les moyens actuels en laissant la particule libre de rotation. Les calculs ont été effectués dans une géométrie 2D car ces calculs sont instationnaires et consommateurs en temps de calcul. La comparaison pour une matrice newtonienne a permis de montrer que la géométrie 2D (cylindre suspendu dans la matrice) donne une bonne idée du comportement de la sphère (3D) même si les contraintes sont plus élevées en 2D. La simulation du comportement d'une particule sphérique dans une matrice viscoélastique (liquide de Maxwell avec un temps de relaxation) dans un champ de cisaillement montre que :

- la période de rotation de la sphère augmente avec le temps de relaxation. Ce résultat va dans le sens des mesures expérimentales de périodes de rotation effectuées dans une matrice fortement viscoélastique,
- le champ de contraintes est modifié. Dans un fluide newtonien, la particule est alternativement soumise à des contraintes de compression et de traction, les deux contraintes ayant un niveau équivalent. Le caractère viscoélastique est à l'origine d'une contrainte supplémentaire qui se traduit par des maxima de contraintes normales déplacés en angle par rapport au comportement dans un fluide newtonien mais surtout des contraintes de compression beaucoup plus importantes que précédemment (figure 13).



Figure 13 : Contraintes normales exercées autour d'une particule (calcul 2D) en suspension dans une matrice liquide soumise à un champ de cisaillement : a. Les contraintes sont visualisées sous forme de flèches. Représentation dans le plan écoulement/vorticité. Figure extraite de [Lau 08].

Ce changement de répartition des contraintes dans une matrice newtonienne et viscoélastique explique l'infiltration plus rapide de la matrice viscoélastique dans un champ de cisaillement. Dans le cas de la dispersion, cela joue forcément un rôle sur les mécanismes de dispersion mais est plus difficile à mettre en évidence car il faudrait pouvoir comparer le comportement d'une même particule dans deux matrices identiques en termes de contrainte visqueuse et même affinité avec la charge mais avec une matrice ayant un comportement newtonien et l'autre viscoélastique.

### 2.2.3 Mécanismes de dispersion en milieu dilué

Deux mécanismes sont rapportés dans la littérature comme responsables de la dispersion de charges agglomérées pendant le mélangeage :

- la rupture qui se traduit par la fracture soudaine de l'agglomérat au-delà d'une contrainte de cisaillement critique,
- l'érosion qui se caractérise par le détachement progressif et continu de petits fragments de la surface de la charge agglomérée sous l'action de l'écoulement.

Ces mécanismes sont supposés avoir lieu dès que les contraintes hydrodynamiques sont supérieures à la contrainte de cohésion. Nous nous sommes intéressés aux paramètres jouant sur ces deux quantités. Pour les contraintes hydrodynamiques, nous avons étudié l'effet du taux de cisaillement, donc de la contrainte de cisaillement, du temps de cisaillement en fonction du mécanisme, de la taille et de la forme des charges. Pour les forces de cohésion de la charge, nous avons joué sur les paramètres intrinsèques (surface spécifique, structure, forces d'interaction interparticulaires en comparant le comportement du noir de carbone et de la silice ou en appliquant un traitement chimique à la silice). Les charges agglomérées sont poreuses, la matrice peut s'infiltrer au sein de la charge. Cette infiltration modifie les forces de cohésion de la charge et la transmission des contraintes au sein de la charge. Nous avons caractérisé l'effet de l'infiltration sur la dispersion dans ces systèmes.

Les mécanismes observés pour le noir de carbone et la silice sont présentés séparément.

### 2.2.3.1 Noir de carbone

Trois mécanismes de dispersion ont été observés dans le cas du noir de carbone :

- la rupture,
- l'érosion,
- la rupture induite par la décohésion de la matrice : dans certaines conditions, nous avons observé qu'il y a décohésion de la matrice par rapport à la charge et que cette décohésion peut en fonction du noir de carbone induire la rupture de la charge.

#### 2.2.3.1.1 Paramètres hydrodynamiques

##### Mécanisme de rupture [Col 05a-b]

Avant nos observations, le mécanisme de rupture n'avait jamais été observé directement. Ce mécanisme était déduit des distributions de tailles obtenues après passage en mélangeur interne. Pour observer ce mécanisme, l'expérimentateur augmente progressivement le taux de cisaillement soit la contrainte de cisaillement appliquée à la particule. Dès que l'on atteint une contrainte de cisaillement critique, on observe la rupture de la charge (figure 14). C'est un mécanisme soudain. Dans la plupart des cas, la rupture résulte en plusieurs gros fragments de tailles différentes dont un correspondant à la moitié du volume initial.

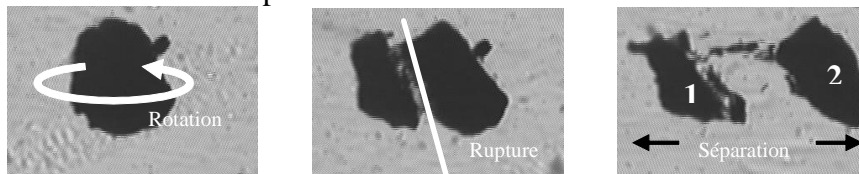


Figure 14 : Séquence de rupture d'un agglomérat N234 dans du SBR.  $R_0 = 70\mu m$ ,  $\dot{\gamma} = 3 s^{-1}$ . Mécanisme observé dans le plan écoulement/vorticité. Figure extraite de [Col 04].

Des mesures sur différentes tailles d'agglomérats dans la gamme de tailles étudiée tendent à montrer que la contrainte critique de rupture,  $\tau_c^{rupture}$ , est inversement proportionnelle à la

taille initiale de l'agglomérat :

$$\tau_c^{rupture} \propto \frac{1}{R_0}$$

Ce critère de rupture a été déterminé pour des charges dont la forme est aussi proche que possible d'une sphère pour s'affranchir du facteur de forme. Nous avons comparé nos résultats avec les modèles de rupture existants. Un modèle de rupture planaire prédit une contrainte critique de rupture qui devrait être indépendante de la taille. Cependant un modèle de fracture irrégulière prédit une dépendance de la contrainte critique de rupture avec la taille

[Hor 92] :  $\tau_c^{rupture} \propto \frac{1}{R_0^{2-m}}$  avec  $m \in [0,2]$ ,  $m=2$  pour les amas denses (dépendance

identique au modèle de rupture planaire) et  $m=0$  pour les amas très poreux.

Le noir de carbone semble correspondre à un cas intermédiaire. La rupture est supposée avoir lieu au niveau d'irrégularités dans l'amas.

### Mécanisme d'érosion [Col 05a-b]

Si l'on applique un taux de cisaillement constant, on observe une réduction continue et progressive de la taille (figure 15). C'est le mécanisme d'érosion. C'est un mécanisme très lent.



Figure 15 : Illustration du mécanisme d'érosion. Noir N234/SBR.  $R_0 = 22\mu m$ ,  $\dot{\gamma} = 6 s^{-1}$ . Mécanisme observé dans le plan écoulement/vorticité. Figure extraite de [Col 04].

Des cinétiques d'érosion ont été mesurées à même taux de cisaillement sur plusieurs tailles de charge et à différents taux de cisaillement. Le temps nécessaire pour éroder un agglomérat dépend de la taille initiale de l'agglomérat (augmentation du temps d'érosion avec la taille de la charge). Tracer le volume érodé en fonction du temps permet de superposer des cinétiques mesurées sur des agglomérats de tailles différentes mais au même taux de cisaillement. Cette représentation des données d'érosion utilisant le volume érodé est en accord avec le modèle proposé par Kao et Mason [Kao 75]. Ce modèle suppose que le nombre de fragments détachés par unité de temps est constant.

La variation des cinétiques avec le taux de cisaillement permet de montrer que les agglomérats de noir de carbone sont des agglomérats cohésifs. L'érosion se produit continuellement là où la contrainte normale est maximale. Lorsqu'on augmente le taux de cisaillement, la période de rotation de l'amas diminue, l'amas passe d'autant plus souvent par la contrainte normale maximale et, il est donc normal que la cinétique de détachement de fragments soit accélérée que l'amas soit cohésif ou non. Tracées en fonction de la quantité de déformation, les cinétiques doivent se superposer pour des amas non cohésifs. Dans le cas du noir de carbone, les cinétiques d'érosion tracées en fonction de la quantité de déformation montrent un effet de la contrainte de cisaillement appliquée.

Si l'on trace la vitesse d'érosion (pente de la courbe volume érodé = f(quantité de déformation)) en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée,  $\tau$ , on trouve que la vitesse d'érosion dépend linéairement de la contrainte et qu'il existe une contrainte critique d'érosion,  $\tau_c^{erosion}$ . L'ensemble des données d'érosion (différentes tailles d'agglomérats, taux et temps de cisaillement) pour un système charge/matrice est représenté par une seule loi. Les cinétiques d'érosion s'expriment comme :  $R_0^3 - R(t)^3 \propto (\tau - \tau_c^{erosion}) \gamma$

avec  $\gamma$  la quantité de déformation.

Cette loi signifie que l'érosion dépend de l'énergie fournie au système.

### Mécanisme de décohéation induit par les contraintes hydrodynamiques :

Dans certaines conditions qui sont présentées à la suite, nous observons le détachement soudain et brutal de matrice de la surface de la charge [Ast 01]. Cette zone de rupture se traduit par l'apparition de vacuoles, qui alternativement croissent, se détachent puis relaxent et disparaissent avec cicatrisation de la matrice (figure 16). Ce phénomène de décohéation peut conduire à la rupture d'une charge de noir de carbone si le noir est suffisamment fragile. La

comparaison du comportement de deux noirs de carbone différents par leur structure a permis de voir que la décohésion conduisait à la rupture du noir caractérisé par la structure la plus grande, donc celui qui est sensé se disperser le plus facilement.

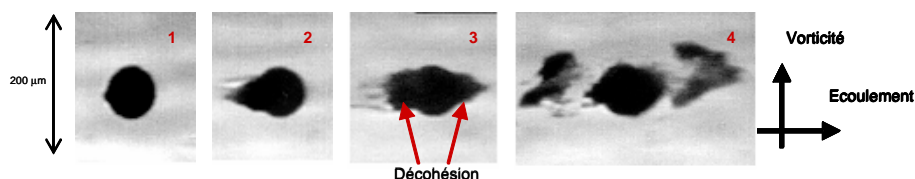


Figure 16 : Illustration du mécanisme de décohésion autour d'une charge de silice dans une matrice SBR soumise à un cisaillement. Figure extraite de [Ast 01].

Le phénomène de décohésion se produit à une contrainte de cisaillement critique. La contrainte critique ne dépend pas de la taille de la charge, mais est différente en fonction de la matrice [Rusch 00]. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, c'est un mécanisme de rupture cohésive et non adhésive. Trois résultats corroborent cette conclusion :

- les contraintes critiques de décohésion pour une même matrice élastomère sont identiques pour le noir de carbone et la silice alors que leurs affinités respectives avec un élastomère sont très différentes,
- la décohésion se produit à un endroit où la contrainte locale (contrainte normale maximale autour de la charge) dépasse la limite de cohésion de l'élastomère. Or la contrainte normale n'est pas maximale à la surface même de la charge (calculs dans le cas d'une sphère dans une matrice newtonienne [Zar 07]) mais le maximum de contrainte se situe à une distance de  $0,15R_0$  de la surface de la charge. Expérimentalement, nous n'avons pas réussi à observer une localisation du phénomène légèrement décalée par rapport à la surface de la charge,
- une pré-infiltration de la charge par la matrice en espérant augmenter l'ancrage de la matrice dans la charge ne permet pas d'empêcher ou de retarder le phénomène de décohésion. Les contraintes critiques de décohésion mesurées avec ou sans infiltration de la charge sont identiques.

#### 2.2.3.1.2 Paramètres intrinsèques de la charge [Col 04]

Deux paramètres géométriques caractérisent une charge agglomérée :

- la surface spécifique qui correspond à la surface développée par l'agglomérat et est inversement proportionnelle à la taille des particules élémentaires,
- et la structure qui caractérise l'empilement des particules et des agrégats et la porosité de l'agglomérat.

Des données existent dans la littérature sur l'effet de ces paramètres sur la dispersion (études en mélangeur interne) qui montrent que la dispersion est plus facile pour une surface spécifique plus faible ou la structure plus importante [Cor 92].

Le comportement de trois noirs de carbone différents par leur surface spécifique et de structure mais comparables deux à deux pour chaque paramètre a été comparé.

L'étude menée en rhéo-optique confirme une dispersion plus rapide lorsque l'on augmente la structure ou lorsque l'on diminue la surface spécifique. Mais surtout, les mesures permettent de clarifier le rôle exact des paramètres intrinsèques sur chacun des mécanismes. La

contrainte critique de rupture ne semble pas être modifiée par les propriétés intrinsèques de la charge, alors que les paramètres ont un effet clair sur le mécanisme d'érosion.

#### 2.2.3.1.3 *Effet de l'infiltration sur la dispersion du noir de carbone* [Col 04]

Nous avons modifié le degré d'infiltration de la matrice au sein de la charge en jouant sur le temps de contact entre l'élastomère et le noir de carbone (temps allant de 15 min à 1h) avant d'appliquer un cisaillement et d'effectuer des mesures d'érosion à un même taux de cisaillement. Le degré d'infiltration de la matrice au sein de la charge ne peut pas être contrôlé pour le noir de carbone comme il peut l'être pour la silice (voir paragraphe 2.2.1). Néanmoins, de par les faibles temps de contact et nos données sur la silice pour la même matrice, les épaisseurs infiltrées doivent être faibles.

La vitesse d'érosion s'est avérée accélérée par un temps de contact plus long et donc par une épaisseur pré-infiltrée plus importante. Ce résultat est en accord avec un modèle proposé par Manas-Zloczower et al. [Rwe 91]. Dans le cas d'une faible épaisseur infiltrée, les auteurs proposent que l'épaisseur détachée corresponde à celle infiltrée, les contraintes étant transmises jusqu'à l'interface infiltrée/non infiltrée. Plus l'épaisseur infiltrée est grande, plus la taille des morceaux est grande et plus la cinétique est rapide. Nous n'avons pas observé de différences de taille des fragments détachés avec l'épaisseur infiltrée. Cela peut s'expliquer par des différences d'épaisseur trop faible pour être visibles par microscopie optique ou une différence de comportement des systèmes étudiés. Ces mesures nécessiteraient d'être complétées.

#### 2.2.3.2 Silice

De par la présence de liaisons hydrogènes, la silice est plus difficile à disperser que le noir de carbone (liaisons van der Waals). C'est ce que nous avons observé. Nous avons étudié le comportement des deux silices utilisées lors des essais d'infiltration. La silice Z1115MP est dite hautement dispersible, alors que la Z1165MP est caractérisée de dispersible. La meilleure dispersibilité de la silice Z1115MP s'explique par sa surface spécifique plus faible.

Nous avons réussi à caractériser par rhéo-optique la dispersion de la silice Z1115MP, mais il a été impossible en milieu dilué d'observer la dispersion de la silice Z1165MP (contraintes appliquées trop faibles). Sur la Z1115MP, nous avons étudié les mécanismes de dispersion sur des agglomérats bruts, greffés avec un agent de recouvrement pour modifier la cohésion de la charge et sur des agglomérats pré-infiltrés.

Les essais rhéo-optiques ont été complétés par des essais en mélangeur interne pour caractériser la dispersion de la Z1165MP.

##### 2.2.3.2.1 *Paramètres hydrodynamiques : dispersion de la Z1115MP* [Rou 08]

Les essais de rhéo-optique ont permis d'observer la dispersion d'agglomérats de silice Z1115MP. Les mécanismes de rupture et d'érosion n'ont pas été observés.

Un mécanisme de désintégration de la silice au-delà d'une contrainte critique a été mis en évidence (figure 17). Comme pour la rupture, au-delà d'une contrainte critique, on observe la fragmentation de l'agglomérat. Contrairement à la rupture de l'agglomérat qui résulte en quelques gros fragments et des petits, les fragments ne pouvant plus être cassés au même taux de cisaillement, le mécanisme de désintégration observé sur la silice Z1115MP est un



mécanisme de fragmentation quasi-instantané ou en avalanche qui résulte en une multitude de petits fragments autour du micron. C'est un mécanisme de dispersion très efficace.



Figure 17 : Illustration du mécanisme de désintégration pour un agglomérat de silice Z1115MP dans du SBR.  $R_0=37\ \mu\text{m}$ ,  $\dot{\gamma}=56\ \text{s}^{-1}$  Photos extraites du travail de [Rou 08].

La désintégration est comme la rupture plus facile pour les agglomérats de grande taille mais la dépendance avec la taille est moins marquée :  $\tau_c^{\text{Désintégration}} = -R_0 + A$

avec  $A$  une constante.

#### 2.2.3.2.2 Paramètres intrinsèques : comparaison de la Z1115MP et de la Z1165MP [Beg 08]

Les essais en rhéo-optique n'ont pas permis d'observer des mécanismes de dispersion en milieu dilué sur la silice Z1165MP dans la gamme de contrainte appliquée.

Quelques essais de dispersion ont été menés en mélangeur interne en régime dilué sur les deux silices. Ces essais avaient pour objectifs de disperser les silices dans la géométrie d'écoulement utilisée industriellement (mélange de cisaillement et d'élongation), de déterminer les mécanismes de dispersion obtenus en mélangeur en se plaçant en terme de concentration dans un milieu dilué proche des conditions de rhéo-optique et de comparer les mécanismes obtenus dans le cas de la Z1115MP. Le type de mécanisme de dispersion est tiré de l'observation de la distribution de taille après mélangeage. Sachant que les contraintes critiques dépendent de la taille des charges, les essais ont été réalisés sur des silices tamisées ayant une taille du même ordre de grandeur que celle utilisée lors des essais de dispersion en rhéo-optique.

Ces essais ont permis de montrer que les mécanismes de dispersion de la Z1115MP et de la Z1165MP sont différents. La dispersion de la silice Z1115MP conduit immédiatement à des fragments très petits (taille inférieure à la dizaine de microns, mais aucun fragment de taille intermédiaire entre cette dimension et la taille initiale), ce qui confirme le mécanisme de désintégration identifié en rhéo-optique. La dispersion de la Z1165MP est plus difficile et résulte en une distribution de tailles entre le micron et la taille initiale des agglomérats. Ceci nous amène à penser que le mécanisme de dispersion de la Z1165MP est la rupture.

#### 2.2.3.2.3 Paramètres intrinsèques : effet du greffage de la Z1115MP par un agent de recouvrement sur la dispersion [Rou 08]

Les mécanismes de dispersion des silices Z1115MP greffés avec le n-octyl-triéthoxysilane ont été caractérisés. Les résultats montrent que :

- le mécanisme de dispersion est le même que celui observé sur les silices brutes. La dispersion de la Z1115MP greffée a aussi lieu par désintégration,
- la dispersion est plus facile pour les silices greffées,
- mais ceci n'est pas vrai pour toutes les tailles de silice. Nous avons mesuré une dispersion plus facile pour les agglomérats de silice de petite taille mais quand la taille

de l'agglomérat augmente, le niveau de contraintes est semblable à celui des silices non traitées.

Les résultats obtenus confirment que dans le cas où le greffage est efficace, celui-ci facilite la dispersion de la silice. Mais surtout les cinétiques d'infiltration et les critères de dispersion ont permis de mettre en évidence que le mode et les conditions de traitement choisi avait conduit à un greffage inhomogène des silices en fonction de la taille de l'agglomérat. Les analyses classiques d'analyse chimique ne permettent pas de détecter ce type d'artéfact dans le traitement. Des essais de dispersion en mélangeur interne avec des silices pré-traitées en voie solvant auraient conduit à une conclusion très mitigée sur l'efficacité d'un pré-traitement de la silice sur la dispersion de la charge.

#### 2.2.3.2.4 Effet de l'infiltration sur la dispersion de la silice Z1115MP [Rou 08]

L'avantage des essais sur la silice est de pouvoir contrôler optiquement le degré de pré-infiltration de la silice avant de lancer les essais de dispersion. Le comportement de la silice est là encore complètement différent de celui du noir de carbone. C'est seulement quand l'agglomérat de silice est complètement infiltré, qu'il est possible de disperser la charge. A ce moment-là, nous observons au-delà d'une contrainte critique dans un premier temps la déformation plastique de l'agglomérat puis sa dislocation sous l'effet de l'écoulement comme un objet qui aurait perdu toute cohésion (voir figure 18).

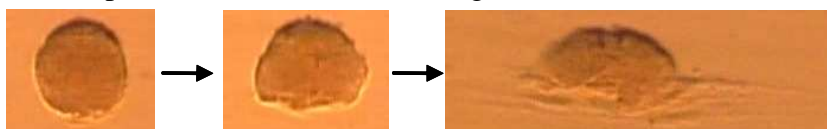


Figure 18 : Illustration du mécanisme de dislocation pour un agglomérat de silice Z1115MP complètement infiltré dans du SBR sous l'action d'un cisaillement.  $R_0=35 \mu\text{m}$ . Photos extraites du travail de [Rou 08]

La contrainte critique de dislocation dépend de la taille de l'agglomérat mais la dépendance est inversée par rapport aux autres mécanismes. La dislocation est plus facile pour les petits agglomérats que pour les grands :

$$\tau_c^{\text{dislocation}} \propto R_0.$$

Ce mécanisme semble montrer que l'agglomérat à cœur n'a plus de tenue une fois infiltré. Ceci amène des questions sur l'effet de l'infiltration sur la structure de l'agglomérat. L'enveloppe autour semble garder une certaine cohésion qu'il faut dépasser pour induire le mécanisme de délitement. Cette plus grande cohésion de l'enveloppe a été validée par des observations en microscopie électronique en balayage (MEB) qui montrent une enveloppe plus dense que le cœur. Si le cœur n'a plus de tenue, les contraintes sont transmises via l'enveloppe et concentrées aux pôles, zone d'amorce du mécanisme. Ce mécanisme n'a pas été observé sur la silice Z1165MP qui apparaît à cœur plus compacte que la Z1115MP au MEB.

Des essais ont aussi été réalisés sur les agglomérats de silice greffés avec l'agent de recouvrement. Le même mécanisme est observé. La même dépendance avec la taille initiale est trouvée mais, à même taille d'agglomérat, la contrainte critique de dislocation est inférieure pour une silice pré-traitée par rapport à une silice brute. Le greffage différent en fonction de la taille des agglomérats n'a pas de raison d'avoir un effet sur le mécanisme puisque celui-ci est initié en surface.

## 2.2.4 Mécanismes en milieu concentré

Nous avons voulu nous approcher des conditions de mélangeage industriel et étudier l'impact du milieu concentré sur les mécanismes et leur cinétique. Quatre types d'essais ont été réalisés pour essayer de comprendre le rôle de la concentration en charges sur les mécanismes de dispersion :

- nous avons utilisé un milieu modèle où pour conserver une relative transparence du milieu suspendant du milieu concentré, nous avons utilisé des billes de verre pour charger la matrice. Dans ce cas, nous mesurons la dispersion d'une charge agglomérée dans ce milieu suspendant chargé. Nous avons ainsi pu étudier l'effet des paramètres liés à la fréquence de collision,
- des calculs de simulation numérique ont été effectués pour déterminer l'effet du passage d'une particule à proximité d'une autre sur le champ de contraintes subies par la particule et interpréter les données expérimentales,
- le milieu suspendant chargé de billes de verre a été utilisé pour caractériser des mécanismes de dispersion des charges agglomérées de silice. En particulier, nous avons utilisé ce moyen pour étudier la dispersion de la silice Z1165MP qu'il n'avait pas été possible d'étudier en milieu dilué sous l'action des contraintes hydrodynamiques seules,
- des essais de dispersion ont été réalisés dans le cas du noir de carbone en milieu concentré sous l'action du cisaillement. Ces mesures ont été comparées aux mesures effectuées en milieu dilué.

### 2.2.4.1 Effet des paramètres liés à la fréquence de collision sur la dispersion [Col 04]

La fréquence de collision des particules,  $\nu$  dans une suspension soumise à un champ de cisaillement est donnée par l'équation de Smoluchovski [Smo 17] :

$$\nu = \frac{4}{3} \dot{\gamma} D^3 n = \frac{32}{3} \dot{\gamma} c$$

avec  $D$  la taille des particules,  $n$  le nombre de particules par unité de volume et  $c$  la fraction volumique.

Il n'est pas possible de disperser le noir de carbone dans une matrice peu visqueuse (matrice de PDMS) sous l'action des contraintes hydrodynamiques en milieu dilué. Par contre, en milieu concentré (10 à 30 % en volume de billes verre), on observe une érosion progressive du noir de carbone. Les cinétiques d'érosion mesurées en faisant varier indépendamment les paramètres entrant dans la fréquence de collision montrent que la vitesse d'érosion en milieu concentré est bien liée à la fréquence de collision mais aussi à l'énergie cinétique de la particule.

### 2.2.4.2 Effet du passage d'une particule à proximité d'une autre sur le champ de contraintes [Lau 08]

Nous avons utilisé la simulation numérique pour avoir des cartes de contrainte à l'approche et à la séparation de deux particules et pouvoir comparer ces contraintes aux contraintes normales maximales en milieu dilué. Le passage d'une particule à proximité d'une autre implique une contrainte de compression supplémentaire à l'approche des deux particules et une contrainte de traction lorsque les deux particules s'éloignent (Figure 19).

Expérimentalement, la séparation des deux particules s'accompagne souvent d'un phénomène de décohésion qui illustre bien l'augmentation de la contrainte de traction. L'effet de compression à l'approche est similaire au rapprochement de la particule avec une paroi. Si la taille de la particule impactante est plus petite, l'effet est moindre.

L'augmentation de la contrainte normale est à l'origine d'une dispersion plus rapide en milieu concentré.

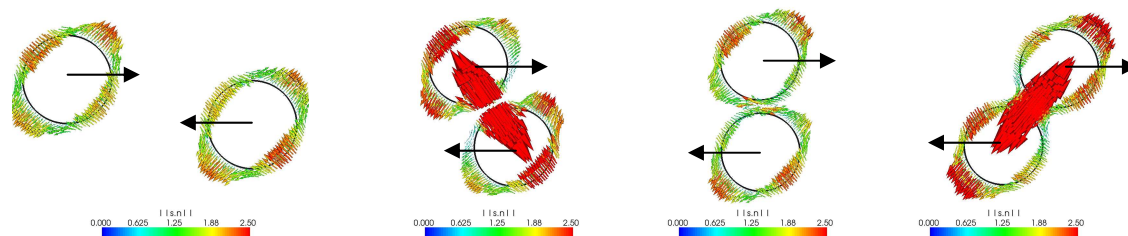


Figure 19 : Contraintes normales (représentation sous forme de flèches) exercées sur des particules, en suspension dans une matrice newtonienne soumise à un cisaillement (calcul 2D), lors de leur passage à proximité à quatre instants différents. Figure extraite de [Lau 08].

#### 2.2.4.3 Dispersion de la silice en milieu concentré modèle [Rou 08]

Nous avons aussi utilisé un milieu concentré modèle (élastomère chargé avec 10% de fraction volumique de billes de verre) pour étudier la dispersion des agglomérats de silice.

Dans le milieu chargé avec des billes de verre d'une taille proche de celle de l'agglomérat de silice, la dispersion des deux silices a lieu par arrachement en continu de fragments lors des « collisions ». Néanmoins, la silice Z1115MP se disperse de l'ordre de dix fois plus vite que la silice Z1165MP, ce qui confirme la plus grande cohésion de la Z1165MP.

Si la matrice est chargée avec des billes plus petites (cinq fois plus petites), le mécanisme observé est le même qu'en milieu dilué. Les billes dans ce cas ne servent qu'à augmenter la viscosité de la matrice.

#### 2.2.4.4 Dispersion du noir de carbone en milieu concentré [Col 05a]

L'idée de cette partie était de voir si les mécanismes de dispersion déterminés en milieu dilué sous l'action d'un cisaillement étaient aussi observés en milieu concentré. Pour ce faire, un pré-mélange élastomère/noir de carbone (50 p.c.e. de noir de carbone soit une fraction volumique de 20%) a été préparé dans un mélangeur interne. L'objectif du pré-mélange était de distribuer le noir de façon homogène mais d'avoir un mauvais état de dispersion. Le pré-mélange a ensuite été soumis à un taux de cisaillement constant dans un viscosimètre Mooney. Des échantillons du pré-mélange ont été cisailés au même taux de cisaillement avec des temps de cisaillement différents puis analysés en terme d'état de dispersion. Le taux de cisaillement a été choisi faible pour favoriser le mécanisme d'érosion. Ces essais ont été réalisés chez Michelin. Nous avons ainsi obtenu une cinétique de dispersion. Les données ont été représentées en terme de volume érodé par agglomérat en fonction du temps (figure 20) pour comparer cette cinétique avec des mesures en dilué.

Ces résultats confirment que la cinétique de dispersion en milieu concentré est beaucoup plus rapide qu'en milieu dilué. Elle est surtout beaucoup plus rapide qu'en milieu dilué au début puis au fur et à mesure du mélange, on retrouve une cinétique proche de l'érosion en milieu dilué. Il semble qu'en milieu concentré, il y ait superposition des mécanismes de dispersion liés à la proximité d'autres agglomérats et des mécanismes de dispersion dus aux contraintes

hydrodynamiques générées par l'écoulement de la matrice. Au début du mélange où les agglomérats ont une grande taille, la proximité d'agglomérats joue un rôle prédominant sur la dispersion. Lorsque la taille diminue au fur et à mesure de la dispersion, cet effet de proximité disparaît et la dispersion dépend des contraintes hydrodynamiques.

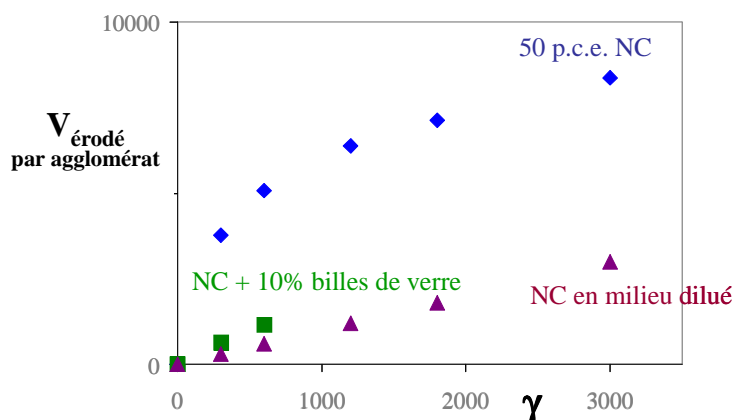


Figure 20 : Comparaison des cinétiques de dispersion du noir de carbone (NC) dans une matrice SBR obtenues en cisaillement en milieu concentré (50 p.c.e. NC), en milieu dilué (NC en milieu dilué) et en présence de billes de verre (NC + 10% de billes de verre). Les cinétiques sont mesurées à même contrainte de cisaillement et représentées en volume érodé par agglomérat en fonction de la quantité de déformation. Figure extraite de [Col 04].

## 2.2.5 Application des critères et lois pour prédire la dispersion en mélangeur interne [Col 04]

Nous avons utilisé les conditions et cinétiques de dispersion déterminées en dilué pour estimer l'évolution de la taille d'un agglomérat de noir de carbone dans un mélangeur interne. Une histoire thermomécanique très simple a été considérée : augmentation de la température dans le temps de mélangeage, taux de cisaillement maximum au passage au fin et autrement taux de cisaillement moyen (conditions ciblées par rapport à un essai de mélangeage).

Dans le cas du noir de carbone, cette approche simple de la dispersion en mélangeur illustre bien que si la rupture est le mécanisme le plus efficace pour décroître rapidement la taille de la charge. Ce mécanisme n'a lieu qu'au début du mélangeage au-delà d'une certaine taille (critère de rupture). La taille finale dans le mélange résulte du mécanisme d'érosion. Nous avons aussi comparé la dispersion d'un agglomérat subissant l'histoire thermomécanique complète et celle d'un agglomérat ratant une étape de rupture (agglomérat dont la trajectoire est déviée). De par l'efficacité de la rupture pour décroître la taille, le fait de rater une fois l'étape de rupture peut expliquer la présence d'agglomérats non dispersés en fin de mélange.

Les modèles d'érosion et de rupture ont aussi servi de base au développement d'un modèle mathématique dans Polyflow pour prédire la dispersion au cours du mélangeage en mélangeur interne [Col 06].

## 2.2.6 Bilan sur la dispersion de charges agglomérées

Les travaux commencés, il y a dix ans, ont montré la pertinence de l'approche rhéo-optique pour étudier et caractériser les mécanismes de dispersion. La plupart des travaux menés dans ce domaine repose sur des études en mélangeur interne en concentré. Ces études donnent accès à des informations globales sur la dispersion mais pas sur les mécanismes élémentaires, sachant que plusieurs mécanismes peuvent être concomittants ou se succéder. L'approche

rhéo-optique permet d'avoir des informations sur chaque mécanisme indépendamment et sur les paramètres influant sur ce mécanisme. Ainsi les critères et lois déterminés sur le noir de carbone ont permis de montrer que :

- la dispersion a d'abord lieu par rupture mais que l'étape d'érosion est indispensable pour réduire la taille car la rupture se produit jusqu'à une certaine taille pour une contrainte appliquée donnée,
- la dispersion d'un noir de carbone peut être accélérée en prenant un noir de surface spécifique plus faible ou de structure plus élevée tout en sachant que l'étape par rupture est inchangée et que seule l'étape par érosion est accélérée.

L'étude sur la silice est plus complexe :

- de par les niveaux de contrainte à atteindre qui implique de trouver des astuces pour pouvoir les étudier (travail en milieu modèle concentré),
- en terme d'organisation structurale.

Nous avons caractérisé deux silices issues du même procédé de fabrication (silices amorphes de précipitation) qui, bien que seulement différentes par leur surface spécifique, ont des comportements de dispersion très différents en milieu dilué dans une matrice polymère commune. Cela tend à montrer que les mécanismes de dispersion mais aussi les cinétiques d'infiltration doivent pouvoir être utilisées comme techniques pour avoir des informations sur l'organisation structurale des agglomérats.

Le descriptif des mécanismes et des conditions de dispersion du noir de carbone a été publié [Col 05a-b]. Néanmoins d'autres résultats sur les mécanismes de dispersion sont à publier. Six publications sont en préparation.

## 2.3 Suspensions

La rhéologie est aussi un outil très puissant pour comprendre l'organisation de fluides sous écoulement. Dans les deux études qui suivent, nous avons utilisé la rhéologie pour caractériser l'organisation ou l'évolution structurale dans la matière.

### 2.3.1 Suspensions colloïdales [Mar 03]

Si le comportement de sphères dures est bien décrit dans la littérature et si des données commencent à paraître sur des sphères parfaitement souples (comme des copolymères étoilés), très peu d'études concernent le cas intermédiaire de particules avec un cœur dur et une couche souple. Nous avons choisi de nous intéresser au comportement rhéologique de ce type de suspension, suspension colloïdale présentant un cœur dur (polystyrène) et une couche souple. Deux types de chaînes ont été greffés, des chaînes d'acide polyacrylique pour un des systèmes et des chaînes de polystyrène sulfonate pour le deuxième système. L'intérêt de ces systèmes est que:

- la densité de greffage est suffisamment importante pour que les chaînes aient une conformation relativement étendue et forment une couche de cheveux sur le cœur rigide de polystyrène,

- en jouant sur le pH ou / la force ionique en fonction de la fonction acide de la chaîne, il est possible de changer la conformation de la chaîne et donc de faire varier l'épaisseur de la couche de cheveux,
- les chaînes greffées ont une masse molaire suffisante pour que l'épaisseur de la couche de cheveux soit supérieure au rayon du coeur solide.

Ce système permet donc en jouant sur la force ionique ou le pH de faire varier le degré de souplesse de la couche extérieure et donc le potentiel d'interaction entre les particules.

La caractérisation des systèmes (taille des particules, densité de greffage, distribution de masses des chaînes greffées) a montré que ceux-ci ont bien les caractéristiques attendues. Les résultats sur la rhéologie en dilué montre un comportement différent de celui de sphères dures et a permis de mettre en évidence une grande sensibilité des particules au cisaillement.

Cette étude a été menée en collaboration avec Matthias Ballauff du Polymer Institut de l'université de Karlsruhe dans le cadre du réseau européen HUSC.

### **2.3.2 Cristallisation du palme sous cisaillement**

L'huile de palme fait partie des matières grasses végétales couramment utilisées dans l'industrie alimentaire (pâte chocolatée). Ce type de matériau est composé par différentes familles de triglycérides qui cristallisent à différentes températures. L'histoire thermomécanique appliquée va jouer sur la nature des espèces qui vont cristalliser et sur l'organisation tridimensionnelle des cristaux. Nous avons utilisé la rhéologie couplée à des observations en rhéo-optique pour étudier l'effet combiné de la température et du cisaillement sur la cristallisation de l'huile de palme et plus spécifiquement sur la première cristallisation (impliquant les triglycérides saturés). En pratique, l'échantillon est refroidi à partir de l'état fondu jusqu'à la température de 1<sup>ère</sup> cristallisation puis un palier est effectué à cette température. En parallèle, le fluide est soumis en continu à un taux de cisaillement constant. Des observations de la morphologie ont été réalisées dans les mêmes conditions thermomécaniques en microscopie optique et diffusion de la lumière.

La cristallisation d'une fraction du palme (1<sup>ère</sup> cristallisation) implique un brusque saut de la viscosité suivie d'un plateau. Néanmoins, nous observons un deuxième saut en viscosité à un temps plus long suivi d'un plateau puis d'instabilités. L'effet du taux de cisaillement sur ces différents événements a été étudié. La combinaison de mesures rhéologiques avec différentes histoires thermomécaniques et des observations a permis de décrire l'effet de l'écoulement sur l'organisation des cristaux de palme. Le premier saut de viscosité correspond à la cristallisation des triglycérides avec la formation d'aiguilles qui forment des sphérolites qui s'agrègent dans l'écoulement. En considérant le fluide comme une suspension, nous avons estimé la fraction volumique cristallisée. Le second saut de viscosité est dû à un processus d'agrégation de par la cristallisation d'une deuxième fraction de triglycérides, agrégation qui conduit à la formation d'un réseau. L'écoulement n'a pas d'effet sur la cristallisation. Il joue un rôle sur l'arrangement des cristaux avec deux processus d'agrégation.

Un article décrivant l'approche rhéologique pour caractériser l'organisation structurale pendant la cristallisation sous l'action d'un cisaillement a été soumis en novembre 2008 à Journal of Food Science.

## VIII. Perspectives

Je souhaite dans les années à venir continuer à développer des thèmes de recherche autour de l'organisation structurale en écoulement. Je vois ce développement via plusieurs axes :

- l'amélioration du dispositif rhéo-optique,
- la continuité de l'axe sur la dispersion de charges poreuses,
- l'étude de nouveaux systèmes :
  - la dispersion et la structuration de suspensions de nanocharges,
  - la dispersion d'une charge céréalière dans une matrice thermoplastique.

### 1 *Développement du dispositif rhéo-optique*

Les développements envisagés sont des développements à court terme. Le dispositif rhéo-optique actuel est robuste mais pêche par trois aspects :

- le contrôle des vitesses,
- le contrôle de la force normale,
- la qualité des images et la vitesse d'acquisition.

#### 1.1 Le contrôle des vitesses

Le contrôle des vitesses et la stabilisation de la particule en écoulement sont effectués par l'expérimentateur. Sa dextérité est à l'origine des résultats que j'ai présentés dans ce manuscrit. Néanmoins, il est difficile pour l'expérimentateur d'appliquer des conditions de cisaillement parfaitement contrôlées. L'idée est de développer un logiciel permettant le pilotage en vitesses de la cellule contra-rotative tout en conservant la position de la particule au centre de l'image pour une histoire mécanique donnée, soit pour des essais où l'on augmente le taux de cisaillement, soit pour des essais où l'on garde le taux de cisaillement constant. Ce dispositif devrait permettre un meilleur contrôle de l'histoire mécanique appliquée à l'échantillon que le contrôle manuel.

#### 1.2 Le contrôle de la force normale

A l'heure actuelle, nous déterminons des critères ou lois de dispersion sur la cellule contra-rotative et effectuons des mesures de rhéologie sur un rhéomètre classique. Les mesures de rhéologie sont évidemment faites après relaxation du polymère (relaxation de la force normale, plusieurs heures dans le cas d'une matrice élastomère). Pour les essais rhéo-optiques, les essais débutent après une demi-heure, temps pour que le système soit stabilisé en température et qu'il y ait diffusion à l'interface des deux films polymères. Pour les tests de dispersion, il est impossible d'attendre plusieurs heures avant de lancer l'écoulement car, la charge étant poreuse, une infiltration des couches même extrêmes est possible et modifierait le mécanisme de dispersion. Nous prévoyons d'intégrer des capteurs de force sur le dispositif rhéo-optique pour avoir une idée de la force normale et du couple exercés par la matrice pendant les observations. L'interprétation des essais de dispersion se fait actuellement sur la



contrainte de cisaillement. Il sera intéressant de voir comment la force normale évolue au moment du lancement du cisaillement et si certains mécanismes ne dépendent pas de cette force normale.

### 1.3 La qualité des images et la vitesse d'acquisition

Un meilleure définition des images et une vitesse d'acquisition plus rapide devrait permettre d'accéder à des détails plus précis sur les mécanismes de dispersion et ainsi de mieux comprendre leur déclenchement et déroulement. Les progrès des caméras numériques et de capacité de stockage des images devraient permettre d'y arriver à court terme.

## 2 *Poursuite de l'étude des mécanismes de dispersion de charges agglomérées*

Deux champs de recherche sont inclus sous le thème « étude des mécanismes de dispersion de charges » :

- l'étude de l'infiltration,
- l'étude des mécanismes de dispersion à proprement parler.

Ces deux champs ne sont pas disjoints puisque l'infiltration d'un liquide au sein d'une charge agglomérée joue sur la cohésion de la charge et la transmission des contraintes et donc sur les mécanismes de dispersion. Je souhaite poursuivre mon activité de recherche sur ces deux thèmes car ces mécanismes reposent sur des processus élémentaires que les études actuelles ne permettent pas de décrire complètement.

L'infiltration implique la pénétration de chaînes polymères dans des pores de petites tailles, dans un agglomérat de structure complexe. Elle comporte deux étapes : une étape que nous avons interprétée en considérant la diffusion des chaînes polymères et une étape de pénétration des chaînes au sein de l'agglomérat via la force capillaire. Pour moi, les verrous à lever pour arriver à décrire correctement l'infiltration se situent dans la description :

- de l'empilement des agglomérats :

La structure des agglomérats est complexe. Les pores sont loin d'avoir un diamètre uniforme comme supposé dans le modèle de Bohin. Comment la tortuosité des pores joue-t-elle sur l'infiltration via les forces capillaires ? Quelle échelle dans la structure de l'agglomérat faut-il considérer ? Quel paramètre faut-il utiliser pour caractériser la tortuosité ?

La structure des agglomérats peut impliquer une structure cœur/peau. Comment cette organisation va-t-elle se traduire au niveau de l'infiltration ?

- du confinement des chaînes dans les porosités des agglomérats :

L'infiltration telle que décrite dans le modèle utilisé pour décrire des cinétiques d'infiltration repose sur la balance entre la force capillaire (force dynamique du système) et la viscosité de la matrice (frein à l'infiltration). Les pores ont un diamètre de dimensions proches du rayon de giration des chaînes polymères. Les chaînes sont dans

une géométrie confinée. La viscosité définie par la mécanique des milieux continus est-elle valable ?

Cette géométrie d'écoulement confinée implique aussi de se poser la question de la balance des forces en présence. Peut-on se contenter de la balance force capillaire / force visqueuse ? Outre les interactions charge/matrice prises en compte via le mouillage, ne faut-il pas aussi considérer à ces échelles la dynamique d'adsorption et de désorption des chaînes ?

- du fractionnement des chaînes en fonction de leur masse molaire :

Nous avons mis en évidence un fractionnement en masse molaire des chaînes dans le temps du processus d'infiltration. Cet aspect mériterait d'être étudié plus précisément pour déterminer les processus physiques impliqués. Si fractionnement il y a, il devient impossible de penser aux cinétiques d'infiltration pour remonter à des paramètres intrinsèques au couple charge/matrice (par exemple l'angle de mouillage).

- de l'effet de la présence d'un liquide sur l'arrangement spatial dans l'agglomérat :

L'infiltration d'un liquide au sein de la charge peut modifier l'organisation dans l'agglomérat. Quelles sont les conditions pour avoir une modification de l'empilement interne ? Quel est le processus lié à la dynamique des chaînes polymères responsable de ce phénomène ?

Les études sur les mécanismes de dispersion menées montrent que nous sommes loin d'avoir compris les paramètres régissant la dispersion. On dit en général que la dispersion résulte toujours de la balance entre les contraintes hydrodynamiques subies par la charge, les contraintes de cohésion de celle-ci. Je rajouterais qu'elles dépendent aussi de la façon dont les contraintes sont transmises à l'interface charge/matrice et dans la charge. Mais tout cela est très général. Pour moi, les verrous à lever pour arriver à une compréhension complète de la dispersion résident dans la description :

- de l'empilement des agglomérats :

Les paramètres décrivant l'organisation des agglomérats correspondent à des valeurs moyennes sur un ensemble d'agglomérat et ne permettent pas de voir des structures hétérogènes (structure cœur/peau). Des mesures doivent être développées pour avoir des informations individuelles (avec des statistiques sur des individus) sur l'organisation des agglomérats à différentes échelles et déterminer des paramètres pertinents pour rendre compte de cette organisation.

- du comportement mécanique des agglomérats :

Une fois, l'empilement des agglomérats décrit correctement, il serait intéressant de connaître le comportement mécanique de cet agglomérat. Est-ce un objet rigide ou a-t-il une certaine élasticité et dans quelles limites ? Comment les contraintes se transmettent-elles ? Quel paramètre utiliser pour décrire le nombre de contacts dans l'agglomérat ? Comment le comportement de l'agglomérat varie-t-il avec le nombre et le type de liaisons au niveau des contacts dans l'agglomérat ?

- de la transmission des contraintes aux interfaces :

Le rôle des interactions charge/polymère joue sûrement un rôle important sur les mécanismes de dispersion mais les essais réalisés jusqu'à maintenant n'ont pas permis de le mettre en évidence. La présence d'interactions charge/matrice est-elle une aide à la dispersion ? Le type ou la force de l'interaction (adsorption physique, liaison hydrogène

ou liaison covalente) peut-elle conduire à un mécanisme ou autre ? Faut-il de fortes interactions charge/matrice pour avoir érosion ? Comment la transmission des contraintes se fait-elle lorsque la charge est infiltrée ?

- de la mécanique des fractures des agglomérats :

Une fois la transmission des contraintes comprise, il serait intéressant d'avoir une idée de comment les fractures se propagent dans ces milieux complexes. Une comparaison des cartes de transmission des contraintes, de propagation des fractures et de la taille des fragments obtenus expérimentalement devrait pouvoir apporter des renseignements.

- des processus à différentes échelles :

Jusqu'à maintenant, nous avons étudié les mécanismes de dispersion dans une gamme de tailles d'agglomérats entre 10 et 100 microns de diamètre et caractérisé la taille des fragments à une échelle supérieure au micron. Peut-on extrapoler les mécanismes à d'autres échelles, qu'elles soient plus grandes ou submicroniques ? A quelle taille caractéristique doit-on attendre un changement de comportement ? Ces agglomérats ont une organisation fractale jusqu'à une certaine taille ? Est-ce une échelle caractéristique ?

Mais à quelle échelle faut-il décrire les phénomènes ? Faut-il aller jusqu'à l'échelle moléculaire ou une approche mécanique macroscopique est-elle suffisante ?

Les travaux que j'ai dirigés jusqu'à maintenant ont montré la pertinence de l'approche rhéoptique pour caractériser l'infiltration et la dispersion de charges. Ces techniques ont permis de révéler des détails dans l'organisation structurale des charges, non détectés par des techniques de caractérisation classiques. Je reste donc convaincue de l'apport de cette approche dans ce domaine et souhaite poursuivre dans cette voie. Les étapes suivantes pour avoir une meilleure compréhension vont être d'étudier différents systèmes pour avoir une image plus exhaustive des mécanismes et mieux comprendre les paramètres clés. La difficulté sera d'arriver à varier les paramètres de façon assez systématique. Cette étude devra impliquer la caractérisation de la taille des fragments résultant, y compris à une échelle submicronique. Le choix des systèmes est un point important pour essayer de changer les balances de forces en présence. Des études sur des systèmes modèles devront aussi être mises en place (par exemple des mesures d'infiltration sur des capillaires de taille nanométrique connue) pour comprendre certains aspects. Nous sommes dans une phase de collecte de données.

La thématique autour de la dispersion de charges agglomérées est très vaste et touche, comme je l'ai montré, à différents domaines comme la mécanique des solides, la mécanique des fractures, la mécanique des fluides, la physico-chimie des interfaces, les milieux poreux... Une bonne description de l'infiltration ou de la dispersion implique de prendre en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu.

Il me semble intéressant en perspectives de retourner le problème en se disant que l'infiltration et la dispersion pourraient aussi être envisagées comme techniques de caractérisation des agglomérats ou des polymères. C'est une possibilité sur laquelle les études futures permettront de conclure.

L'étude des mécanismes de dispersion présente un double attrait pour moi. Elle pose des questions fondamentales autour des mécanismes : c'est cet aspect que je viens de détailler.

Mais, la résolution de ces questions permettra aussi d'atteindre des objectifs industriels comme « réduire l'étape de dispersion », « obtenir un produit final avec un état de dispersion adéquat » avec sous-jacents des impacts environnementaux comme « réduire le coût de production », « améliorer la longévité des produits ».

### **3 Etude de nouveaux systèmes**

La tendance est de développer des systèmes polymères de plus en plus complexes où, pour atteindre certains niveaux de propriétés, on mélange plusieurs phases polymères, on ajoute des nanocharges et des charges macroscopiques sans oublier des copolymères pour compatibiliser les différentes phases. La maîtrise des propriétés d'usage implique de comprendre la structure développée en écoulement. C'est dans cette voie que je souhaite poursuivre mes activités de recherche. La dispersion et l'organisation de nanocharges ou la dispersion de charges céréalières dans une matrice polymère constituent deux exemples de domaines que je souhaite étudier.

#### **Dispersion et organisation de nanocharges dans une matrice polymère**

La dispersion de nanocharges dans une matrice polymère est un sujet de recherche qui suscite un grand engouement. L'intérêt suscité par ces nanocharges vient du fait que l'ajout d'une faible fraction de ces nanocharges doit permettre d'atteindre un réel incrément soit en terme de propriétés mécaniques, soit en terme de perméabilité par exemple. Il existe à l'heure actuelle un grand écart entre la théorie et la pratique. Là encore la maîtrise des propriétés doit passer par le contrôle de la structure en écoulement. La compréhension de la structure en écoulement est une chose. Mais connaissons-nous l'état de dispersion de la nanocharge à avoir pour atteindre des propriétés requises et est-ce une condition nécessaire et suffisante ? Je souhaite étudier ces systèmes qui peuvent présenter des organisations à différentes échelles en couplant des approches rhéo-optiques et rhéologiques pour avancer sur la compréhension de l'organisation structurale de ces systèmes en écoulement. Et en parallèle, il me semble important de travailler à la relation structure en écoulement et propriétés mécaniques en collaboration avec d'autres équipes.

#### **Dispersion de charges céréalières dans une matrice polymère**

La recherche sur l'utilisation de la biomasse constitue un enjeu essentiel pour le futur. La dispersion de charges céréalières dans une matrice thermoplastique est une application possible de la biomasse.

Ce thème se situe à l'interface des mélanges de polymères et des dispersions de charges solides. En effet, l'incorporation d'une charge céréalière dans la matrice peut se faire avec ou sans transformation préalable de la phase amylacée. Les propriétés finales du produit sont évidemment liées à la morphologie du mélange et à l'état de transformation de la charge céréalière. Il existe de nombreuses études sur ce thème reposant sur l'amidon. Travailler sur la charge céréalière complexifie le problème avec la présence de protéines et de matières grasses. Maîtriser le devenir de la phase céréalière dans la matrice thermoplastique en fonction des applications visées constitue un challenge intéressant. C'est un tout nouveau thème de recherche pour moi que je souhaite explorer dans les années à venir.

## Références *(les articles indiqués en caractères gras sont joints à ce document)*

- [Ast 01] M. ASTRUC, "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de mélanges sous cisaillement simple : 1. Mélanges concentrés de polymères immiscibles, 2. Mélanges polymères-charges poreuses". Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 2001
- [Ast 03] **M. ASTRUC, S. VERVOORT, H.O. NOUATIN, T. COUPEZ, Y. DE PUYDT, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, *Rheologica Acta* 42(5), 421-431 (2003)**
- [Ast 04] **M. ASTRUC, V. COLLIN, S. RUSCH, P. NAVARD, E. PEUVREL-DISDIER, *J. Appl. Polym. Sci.* 91(5), 3292-3300 (2004)**
- [Beg 08] Y. BEGUE, "Dispersion de la silice dans une matrice élastomère par mélangeur interne", rapport de stage, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2008
- [Big 95] O. BIGANSKA, T. BUDTOVA, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 261, 167-175 (1995)
- [Bik 06] **J. BIKARD, P. MENARD, T. BUDTOVA, E. PEUVREL-DISDIER, *Computational Materials Science* 37, 517-525 (2006)**
- [Boh 94] F. BOHIN, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, *Rubber Chem. Technol.* 67, 1994, 602-609
- [Che 91] A.K. CHESTERS, *Trans. IChemE* 69, 259 (1991)
- [Cho 75] S.J. CHOI et W.R. SCHOWALTER, *Phys. Fluids*, 18(4), 420 (1995)
- [Col 04] V. COLLIN, "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères", Thèse de Doctorat spécialité sciences et génie des matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2004
- [Col 05a] **V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, "Dispersion mechanisms of carbon black in elastomers", *European Rubber Research – Practical Improvements of the Mixing Process*, Paderborn, Allemagne, 25-26 janvier 2005, pp 219-242**
- [Col 05b] **V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, *Elastomery* 9, 9-15 (2005)**
- [Col 06] V. COLLIN, E. PEUVREL-DISDIER, B. ALSTEENS, V. LEGAT, T. AVALOSSE, S. OTTO, H.M. METWALLY, "Numerical and Experimental Study of Dispersive Mixing of Agglomerates", ANTEC 2006 Proceedings of the 64th Annual Conference, Charlotte, North-Carolina, USA, p. 908-912, Society of Plastics Engineers, May 7-11, 2006. (Best paper award in the Extrusion division).
- [Cor 92] A.Y. CORAN, J.B. DONNET, *Rubber Chem. Technol.* 65, 999-1015 (1992)
- [Doi 91] M. DOI et T. OHTA, *J. Chem. Phys.* 95(2), 1242 (1991)
- [Dub 98] J. DUBOIS, W. FYEN, D. RUSU, E. PEUVREL-DISDIER, P. NAVARD, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 36, 2005-2013 (1998)
- [Elm 86] J.J. ELMENDORP, "A Study on Polymer Blending Microrheology", Thèse de Doctorat, Technical University of Delft, 1986
- [Ern 89] B. ERNST et P. NAVARD, *Macromolecules* 22, 1419-1422 (1989)
- [Hei 64] R. F. HEITMILLER, R. Z. NAAR, and H. H. ZABUSKY, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 873 (1964)
- [Hor 92] S.W. HORWATT, I. MANAS-ZLOCZOWER, D.L. FEKE, *Powder Technol.*, 72(1), 113-119 (1992)
- [Jef 22] G.B. JEFFERY, *Proc. Roy. Soc. London*, A102, 161-178 (1922)
- [Gra 82] H.P. GRACE, *Chem. Eng. Commun.* 14, 225 (1982)
- [Kao 75] S. KAO, S.G. MASON, *Nature* 253, 619-621 (1975)
- [Kea 92] P. KEATES, E. PEUVREL-DISDIER et G.R. MITCHELL, *Polymer* 33, 3298-3301 (1992)
- [Kea 93] P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD, *Polymer* 34, 1316-1319 (1993)

- [Kea 94] P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER, J.B. RITI et P.NAVARD, J. Non-Newt. Fluid Mech. 52, 197-215 (1994)
- [Kea 96] P. KEATES, G.R. MITCHELL, E. PEUVREL-DISDIER et P.NAVARD, Polymer 37(6), 893-901 (1996)
- [Lau 08] P. LAURE, Communication personnelle, 2008
- [Mar 03] A. MARRA, E. PEUVREL-DISDIER, A. WITTERMANN, X. GUO, M. BALLAUFF, Colloid & Polymer Science 281, 491-496 (2003)
- [Mee 82] G. H. MEETEN, Opt. Acta 29, 759 (1982)
- [Nav 94] P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, "Rhéo-rayons X et corrélation temporelle: deux techniques d'investigation de l'évolution structurale sous écoulement", Les Cahiers de Rhéologie, vol XIII, n° 1-2, 92-101 (1994)
- [Nav 96] P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, "La rhéo-physique appliquée à l'étude de la mise en forme des polymères", Colloque des vingt ans du CEMEF, Presses de l'Ecole des Mines, 110-119 (1996)
- [Pat 04] S. PATLAZHAN, Communication personnelle, 2004
- [Peu 90a] E. PEUVREL, "Ecoulement de cristaux liquides polymères autour d'obstacles - Application aux composites", Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux.Ecole des Mines de Paris, Centre de Mise en Forme des Matériaux, 1990
- [Peu 90b] E. PEUVREL et P. NAVARD, Liquid Crystals 7 (1), 95-104 (1990)
- [Peu 90c] E. PEUVREL et P. NAVARD, Macromolecules 23, 4874-4875 (1990)
- [Peu 91] E. PEUVREL et P. NAVARD, Macromolecules 24, 5683-5686 (1991)
- [Peu 92] E. PEUVREL, D. SIEGERT, P. NAVARD et G. MEETEN, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 30, 865-869 (1992)
- [Peu 93] E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD, "La rhéo-physique des polymères", Revue de l'Ecole des Mines de Paris, 1er semestre 1993
- [Ros 98] D. ROSATI, "Etude physique et rhéo-physique de copolymères à blocs poly(styrène-diméthylsiloxane). Développement d'un système d'analyse optique (TRAMS) ", Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 1998
- [Rou 08] C. ROUX, "Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion de la silice dans des élastomères", Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 16 décembre 2008
- [Rusch 00] S. RUSCH, "Dispersion de charges poreuses dans des élastomères", rapport de stage, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2000
- [Rus 97] D. RUSU, "Etude in-situ, par diffusion de la lumière, de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles pendant un cisaillement simple", Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 1997
- [Rus 99] D. RUSU et E. PEUVREL-DISDIER, J. Rheol. 43(6), 1391-1409 (1999)**
- [Rus 01] D. RUSU, V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, "Le rôle de l'interface dans la mise en forme des mélanges de polymères immiscibles", dans "Surfaces, tribologie et formage des matériaux. Mélanges offerts à François Delamare pour son 60<sup>ème</sup> anniversaire", Presses de l'Ecole des Mines, Paris, 207-232 (2001)
- [Rwe 91] S.P. RWEI, D.L. FEKE, I. MANAS-ZLOCZOWER, Polym. Engng Sci., 31, 558-562 (1991)
- [Smo 17] M. SMOLUCHOWSKI, Z. Phys. Chem. 129-168 (1917)
- [Sey 99] O. SEYVET, "Etude rhéooptique de l'imprégnation et de la dispersion d'agglomérats de silice en suspension dans des polymères", Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 1999
- [Tsa 94] V. TSAKALOS, D. RUSU, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, Synth. Polym. J.1(2-3), 133-142 (1994)

- [Tsa 95] V. TSAKALOS, "Mécanismes d'établissement des morphologies dans les mélanges de polymères en cisaillement simple - Relation avec le comportement rhéologique", Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, Sophia-Antipolis, 1995
- [Tsa 96] **V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, *Liq. Cryst.* 21(5), 663-667 (1996)**
- [Tsa 97] **V.T. TSAKALOS, E. PEUVREL-DISDIER et P. NAVARD, *Rheologica Acta* 36, 628-631 (1997)**
- [Tsa 98] **V.T. TSAKALOS, P. NAVARD et E. PEUVREL-DISDIER, *J. Rheol.* 42(6), 1403-1417 (1998)**
- [Vin 98] I. VINCKIER, "Microstructural analysis and rheology of immiscible polymer blends", Thèse de doctorat, Katholieke Universiteit Leuven, 1998
- [You 04] W.B. YOUNG, *Colloid Surface A*, 234, 123-128 (2004)
- [Zar 07] J.F. ZARAGOCI, "Modélisation du comportement d'une particule solide placée dans une matrice newtonienne ou viscoélastique au cours d'un écoulement de cisaillement simple", rapport de stage, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Sophia Antipolis, 2007

## **Annexe 1** : Descriptif des fonctions du logiciel de diffusion de la lumière IPAS

Le logiciel IPAS permet :

- d'acquérir des clichés en noir et blanc de dimensions 576x766 pixels sous forme d'images ponctuelles ou de vidéo (quelques images par seconde),
- de transformer l'image en iso-intensités,
- d'extraire tout type de profil d'intensité après définition du centre de l'image : le long d'une ligne soit l'intensité en fonction de l'angle polaire à un angle azimutal donné, le long d'un cercle soit l'intensité en fonction de l'angle azimutal à un angle polaire donné. L'intensité est donnée sur 256 niveaux de gris,
- de moyenner l'intensité sur plusieurs profils pour avoir par exemple l'intensité en fonction de l'angle polaire sur un secteur d'angle (très utile pour analyser les clichés de diffusion de sphérolites entre analyseurs et polariseurs croisés),
- d'extraire de façon automatique des profils d'une vidéo à l'aide macrocommandes,
- de tracer les profils en fonction de l'angle ou du vecteur d'onde,
- de faire des calculs avec différentes fonctions mathématiques sur les données des profils sans passer par un logiciel tel qu'Excell,
- de faire des traitements sur les profils Intensité=f(vecteur d'onde) : des lissages, de rechercher un maximum et d'afficher l'évolution du vecteur d'onde max en fonction du temps, ...
- de réaliser des analyses automatiques comme Stein et Rhodes pour déterminer le rayon d'entités sphériques isotropes ou sphérolites ou la loi de Bragg.



## **Annexe 2 :** Détermination d'une distribution de tailles à partir d'un cliché de diffusion de la lumière

Dans l'hypothèse où il n'y a pas de diffusion multiple, l'intensité diffusée par un ensemble de sphères de tailles différentes s'écrit :

$$I(\theta) = \sum_{i=1}^N n_i I_i(\theta)$$

où  $n_i$  est le nombre de sphères appartenant à la classe  $i$ ,  $N$  est le nombre de classes de tailles,  $I_i(\theta)$  est l'intensité diffusée par une sphère appartenant à la classe  $i$ .  $I_i(\theta)$  est calculée pour des sphères à l'aide la théorie de Mie [Mee 82] :

$$I_i(\theta) = \frac{I_0}{k^2 r_0^2} \text{fonction}(S_1, S_2, \varphi)$$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $I_0$  l'intensité transmise,  $r_0$  est la distance entre l'échantillon et le point de mesure de l'intensité diffusée,  $S_1$  et  $S_2$  sont les deux composantes non nulles de la matrice de diffusion définie par Van de Hulst, et  $\varphi$  est l'angle azimuthal.

En pratique :

- nous avons calculé les gains au lieu des intensités diffusées avec la théorie de Mie pour chaque taille de sphères afin de nous affranchir de l'intensité transmise  $I_0$  qui apparaît dans le calcul d'intensité diffusée et que nous ne pouvions pas mesurer :

$$G_i(\theta) = \frac{4\pi r_0^2}{A} \frac{I_i(\theta)}{I_0} = \frac{4}{k^2 R_i^2} \text{fonction}(S_1, S_2, \varphi)$$

où  $r_0$  est la distance entre l'échantillon et le point de mesure de l'intensité diffusée et  $A$  est la section de l'entité diffusante  $\pi R_i^2$  soit pour une sphère,

- nous avons normalisé les intensités diffusées exprimées en niveaux de gris par l'intensité du cliché au niveau du beam-stop pour nous affranchir de l'unité arbitraire des intensités :

$$\hat{I}(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(\theta_{beam})}$$

L'intensité diffusée normalisée s'exprime comme :

$$\hat{I}(\theta) = \sum_{i=1}^n a_i \hat{G}_i(\theta)$$

où  $a_i$  est l'ensemble de coefficients linéaires de déconvolution à déterminer.

Le principe de la méthode est de déterminer les coefficients  $a_i$  à partir du cliché de diffusion et de la méthode de déconvolution. A partir de ces coefficients, il est possible de calculer les fractions en nombre  $z_i$  pour chaque classe de taille :

$$z_i = \frac{a_i}{G_i(\theta_{beam}) R_i^2} \left( \sum_{j=1}^N \frac{a_j}{G_j(\theta_{beam}) R_j^2} \right)^{-1}.$$